This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

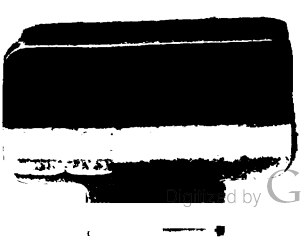
TNJ
.OT8

Oettel, J.

Elektrochemische Übungsaufgaben.

Digitized by Google

University of Wisconsin
LIBRARY
Class TNJ
Book .OT8



Digitized by Google

I. Prüfung und Aichung der Messapparate.

1. Vergleich zwischen Silber- und Kupfer-Voltameter.

Das Silber-Voltameter wird allgemein für das genaueste Voltameter angesehen. Um sich zu überzeugen, dass das S. 4 beschriebene Kupfer-Voltameter ebenso genaue Werte liefert, führe man folgenden Versuch aus. In einen Stromkreis werden hintereinander ein Regulierwiderstand, das Kupfer-Voltameter und ein Silber-Voltameter eingeschaltet. Das letztere besteht aus einem Becherglas mit neutraler Silbernitratlösung (1 : 7), einem Feinsilberblech als Anode, einem Platinblech als Kathode. 1 Ampère schlägt pro Minute 67,08 mg *Ag* nieder. Da das Silber die Neigung hat, sich in Krystallen abzuscheiden, welche nicht sehr fest am Blech haften, so darf man stärkere Ströme immer nur kurze Zeit wirken lassen und muss das Platinblech mit Salpetersäure wieder reinigen, sobald das Silber abzufallen droht. Man stelle verschiedene Stromdichten ein und vergleiche die abgeschiedenen Kupfermengen mit den aus den Silberniederschlägen berechneten. Wiederholt man den Versuch mit der Abänderung, dass man das Kupfer-Voltameter mit der sonst gebräuchlichen neutralen, nahezu gesättigten Kupfervitriol-Lösung füllt, so lässt sich leicht konstatieren, dass bei Stromdichten unter 0,3 Ampère pro Quadratdecimeter die Resultate zu hoch ausfallen, weil das abgeschiedene Kupfer dann oxydulhaltig ist. Man stelle Spannungsmessungen an und überzeuge sich, dass bei gleichen Stromdichten sowohl am Silber-Voltameter als auch am neutralen Kupfer-Voltameter die Spannung viel höher ist, als beim sauren alkoholhaltigen. Die Spannungsmessungen dürfen selbstverständlich nicht während der Zeiten angestellt werden, zu welchen quantitative Versuche im Gange sind.

2. Kontrolle eines Ampèremeters mit dem Knallgas-Voltameter.

In den Stromkreis werden hintereinander geschaltet: der Regulierwiderstand *W*, das zu untersuchende Ampèremeter *A* und das Knallgas-Voltameter *K* (Fig. 5). Das entwickelte Knallgas wird unter der

Digitized by Google

Glocke G aufgefangen. Nachdem mittels des Regulierwiderstandes die gewünschte Stromstärke eingestellt worden und der Zeiger des Ampèremeters zur Ruhe gekommen ist, wird nach der Sekundenuhr das Gasableitungsrohr des Voltameters während einer Anzahl Minuten mit seiner Mündung unter die Glocke G geschoben. Das angesammelte Gas wird zur Messung mit einem Kapillarrohre in eine Hempel'sche Gasbürette übergeführt. Die Ablesung geschieht nach 2 Minuten langem Warten. Sowohl die Bürette als auch das Sperrwasser der Glocke G müssen durch mehrstündiges Stehen die Temperatur des Arbeitsraumes angenommen haben. Ist v_1 das gemessene Gasvolumen, b der herrschende Barometerstand, h die Tension des Wasserdampfes bei der beobachteten Temperatur t, so ist das auf den Normalzustand reduzierte Volumen v:

$$v = v_1 \frac{(b - h)\ 273}{760\ (273 + t)}.$$

Die Beobachtungsdauer richtet sich nach der Stromstärke, man sucht 40—100 ccm Knallgas zu erhalten. Bei Stromstärken über

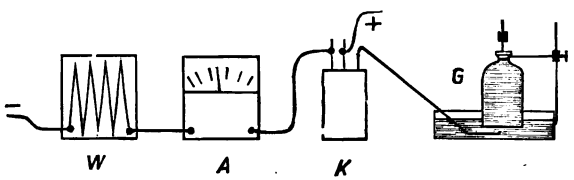


Fig. 5.

5 Ampère eliminiert man den in der Zeitmessung liegenden Fehler, indem man aus etlichen Versuchen das Mittel nimmt. 1 Ampère liefert pro Minute 10,44 ccm Knallgas (0 Grad und 760 mm), die gesuchte Stromstärke ist also in Ampère:

$$i = \frac{v}{10{,}44}\ ^{1}).$$

Man ermittelt nun für genügend viele Punkte des Ampèremeters, etwa von 0,5 zu 0,5 Ampère, die genauen Stromstärken und trägt diese in eine Tabelle ein.

Ist das Instrument überhaupt noch nicht geaicht, so bringt man auf der Skala eine provisorische Millimeterteilung an, ermittelt, wie

1) Für viele Zwecke genügt es, die Anzahl der Kubikcentimeter Knallgas — bei Zimmertemperatur gemessen — mit 11 zu dividieren, um die Ampère zu erhalten, also $i = \frac{v_1}{11}$.

Digitized by Google

angegeben, für eine Anzahl Punkte die Stromstärken und konstruiert dann aus den Werten in der Weise eine Kurve, dass man die Millimeter als Abscissen, die zugehörigen Stromstärken als Ordinaten aufträgt. Aus der Kurve entnimmt man dann, bei welchen Punkten der provisorischen Skala die einzelnen Teilstriche für die Ampère oder Bruchteile derselben aufzutragen sind.

3. Prüfung eines Ampèremeters mit dem Kupfer-Voltameter.

In den Stromkreis werden hintereinander geschaltet: der Regulierwiderstand *W*, das Ampèremeter *A* und das Kupfer-Voltameter *K* (Fig. 6). Als Elektroden dienen bei letzterem Kupferbleche, welche so ausgeschnitten sind, dass sie auf dem Gefässrande aufliegen. Zwei miteinander verbundene Bleche von ca. 2 mm Stärke dienen als Anode, ein dazwischen hängendes dünnes (ca. 0,2 mm) als Kathode. Während des Gebrauches wird ein mässig starker Wasserstoffstrom durch das Voltameter geleitet, um die Flüssigkeit stetig durchzumischen. Man benutzt bei den Versuchen zwei gleich grosse Kathoden. Von diesen

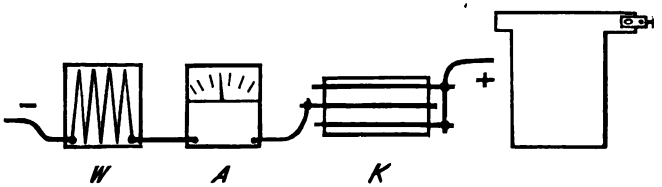


Fig. 6.

wird die eine, welche Messkathode heissen mag, zu den eigentlichen Beobachtungen gebraucht, während die andere, die Hilfskathode, dazu dient, die gewünschte Stromstärke einzustellen. Zunächst wird diese Hilfskathode eingehängt und mittels des Regulierwiderstandes die gewünschte Zeigerstellung des Ampèremeters erzielt. Ist dies erreicht, so unterbricht man den Strom, vertauscht die Hilfskathode gegen die genau gewogene Messkathode und stellt nunmehr nach der Sekundenuhr für eine Anzahl Minuten Stromschluss her. Pro Ampère und Minute wird 0,0197 g *Cu* abgeschieden. Man bemisst die Zeitdauer des Versuchs so, dass nicht unter 0,050 und nicht über 0,20 g *Cu* niedergeschlagen werden. Bei guter Mischung der Flüssigkeit kann man pro Quadratdecimeter Gesamt-Kathodenoberfläche bis zu 3 Ampère gehen.

Während des Stromschlusses notiert man den Ausschlag des Ampèremeters. Hat man für eine Anzahl Teilstriche des Instrumentes

Digitized by Google

aus den Kupfergewichten die wahren Stromstärken ermittelt, so trägt man die Resultate als Kurve auf und fertigt hiernach eine Korrektionstabelle an.

4. Vergleichung eines Ampèremeters mit dem Torsionsgalvanometer.

Der Regulierwiderstand W, das zu prüfende Ampèremeter A und der Nebenschluss N des Torsionsgalvanometers G werden hintereinander geschaltet (Fig. 7). Das Galvanometer wird ungefähr in den Meridian gestellt, die Arretierung des Glockenmagneten vorsichtig gelöst und das Instrument durch die Fussschrauben vertikal gestellt, so dass die am unteren Ende des Magneten befindliche Messingspitze frei über dem Schnittpunkte der Kreuzmarke spielt. Hierauf wird das Galvanometer nach Lösung der entsprechenden Arretierungsschraube so weit um die vertikale Achse gedreht, bis der Magnetzeiger auf den Nullpunkt der Kreisteilung weist, alsdann wieder festgeschraubt und die Leitung nach den mittleren Klemmen von N angelegt, wobei man in den einen Weg den Taster T einschaltet. Die Pole sind so anzulegen, dass beim Durchfliessen des Stromes der Magnetzeiger entgegen dem Sinne der Teilung abgelenkt wird.

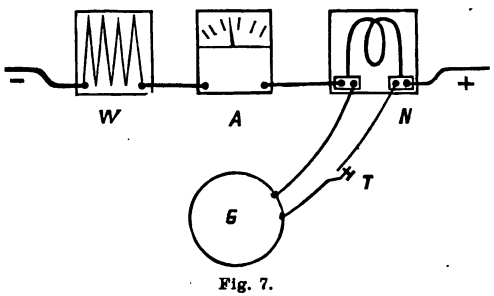


Fig. 7.

Man stellt mittels des Regulierwiderstandes verschiedene Stromstärken her, liest den Ausschlag des Ampèremeters ab, drückt den Taster T nieder und dreht die Torsionsschraube des Galvanometers so lange im Sinne der Teilung, bis der Zeiger wieder auf Null spielt. Beträgt der Widerstand des Torsionsgalvanometers 1 Ohm, der des Nebenschlusses $^1/_{99}$ Ohm, so entspricht jeder Grad des Torsionswinkels einer Stromstärke von 0,1 Ampère.

Es ist geraten, das Torsionsgalvanometer in längeren Zwischenräumen einmal auf die Richtigkeit der Angaben zu prüfen, indem man in vorstehender Anordnung das Ampèremeter ersetzt durch ein Silber- oder Kupfer-Voltameter (vergl. S. 7 u. 9).

5. Verdoppelung des Messbereiches eines Ampèremeters durch Nebenschluss.

Legt man zwischen den beiden Punkten A und B einer Strombahn einen Nebenschluss an, so hat man es in der Gewalt, einen beliebig grossen Bruchteil des Stromes von der früheren Bahn ab-

Digitized by Google

Digitized by Google

Elektrochemische
Übungsaufgaben.

Digitized by Google

Digitized by Google

Elektrochemische Übungsaufgaben.

Für das

Praktikum sowie zum Selbstunterricht

zusammengestellt

von

Dr. Felix Oettel.

Mit 20 Holzschnitten im Texte.

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1897.

Digitized by Google

Digitized by Google

45810
APR 28 1898
TNJ
.OT8
697140

Vorwort.

Der Grundstock der vorliegenden Aufgabensammlung war für ein technisch-elektrochemisches Praktikum bestimmt, welches ich am Züricher Polytechnikum, wo ich mich habilitiert hatte, abseits einer technischen Stellung abzuhalten gedachte. Eine längere Erkrankung nötigte mich jedoch zur Aufgabe jener Stellung und damit unterblieb auch das Praktikum. Ich übergebe die nachfolgenden Blätter der Öffentlichkeit, weil mir von verschiedenen Seiten die Herausgabe derselben als erwünscht bezeichnet wurde.

Bezüglich der Anordnung des Stoffes verweise ich auf einen in der Zeitschrift für Elektrochemie II, 657 veröffentlichten Vortrag. Mit Ausnahme der Reaktionen im elektrischen Ofen, welche Lücke ich später auszufüllen hoffe, sind die verschiedensten Gesichtspunkte berücksichtigt, welche für elektrochemische Versuche in Betracht kommen; vielfach sind die einzelnen Gruppen durch mehrere Beispiele vertreten, zwischen denen man nach Belieben wählen kann.

Die Aufgaben aus der organischen Chemie, Kap. X, verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. K. Elbs in Giessen; es ist mir eine angenehme Pflicht, genanntem Herrn auch an dieser Stelle für diesen wertvollen Beitrag meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

Damit die Sammlung auch beim Selbstunterricht mit Nutzen verwendet werden kann, habe ich mich nicht auf eine kurze Beschreibung der Versuchsanordnung beschränkt, sondern den einzelnen Aufgaben oder Gruppen einige theoretische Betrachtungen vorangeschickt, sowie am Schlusse angeführt, worauf man zu achten hat und wie man in der verschiedensten Weise aus den bearbeiteten

Digitized by Google

Aufgaben Nutzen ziehen kann. Der weiteren Erläuterung durch den Lehrer greifen diese Bemerkungen durchaus nicht vor, da die möglichen Nutzanwendungen bei weitem nicht erschöpft sind.

Wer die Anleitung durch einen Lehrer entbehren muss, findet die Möglichkeit zu weiterer Orientierung teils in den verschiedenen Litteraturangaben, teils in meiner »Anleitung zu elektrochemischen Versuchen«, Freiberg 1894. Aus letzterem Schriftchen habe ich auch einige Aufgaben herübergenommen, weil ich dort dieselben später ganz wegzulassen und den allgemeinen Teil eingehender zu behandeln gedenke.

Um die Sammlung allmählich vervollständigen zu können, richte ich an alle Fachgenossen die Bitte, mir charakteristische Versuche freundlichst mitteilen zu wollen.

Aue (Sachsen), Juni 1896.

Dr. F. Oettel.

Digitized by Google

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Allgemeines über die nötigen Einrichtungen 1
Stromquelllen 1
Regulatoren 1
Messapparate 2
Elektrodenständer 4
Voltameter 4
I. Prüfung und Aichung der Messapparate 7
1. Vergleich zwischen Silber- und Kupfer-Voltameter 7
2. Kontrolle eines Ampèremeters mit dem Knallgas-Voltameter . . 7
3. Prüfung eines Ampèremeters mit dem Kupfer-Voltameter . . . 9
4. Vergleichung eines Ampèremeters mit dem Torsionsgalvanometer . 10
5. Verdoppelung des Messbereiches eines Ampèremeters durch Nebenschluss 10
6. Vergleichung eines Voltmeters mit dem Torsionsgalvanometer . . 12
7. Verdoppelung des Messbereiches eines Voltmeters durch Anbringen eines Vorschaltwiderstandes 13
8. Aichung eines Galvanometers als Ampèremeter 14
9. Aichung eines Galvanometers als Voltmeter 15
II. Abhängigkeit der Badspannung von den Faktoren: Stromdichte, Konzentration und Temperatur der Lösung, Elektrodenabstand 17
10. Einstellung bestimmter Stromstärken und Spannungen 17
III. Einfluss von Stromdichte und Konzentration auf den Verlauf elektrochemischer Reaktionen 20
11. Oxydation von Oxalsäure 21
12. Elektrolyse von gemischter Ferro- und Ferrisalz-Lösung . . . 21
IV. Benutzung der Gasanalyse zur Verfolgung elektrochemischer Reaktionen 23
13. Bildung von Hypochloriten und Chloraten 23
14. Elektrolyse von Salzsäure ohne Membran 26
V. Versuche mit Membran 28
15. Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure (oder Natronlauge) mit Membran: Ionenwanderung 28
16. Kochsalz-Elektrolyse mit Membran 28
17. Elektrolyse von Salzsäure mit Membran 30
18. Bildung von Überschwefelsäure durch Elektrolyse von Schwefelsäure 31

Digitized by Google

VI. Metallfällungen mit löslichen und unlöslichen Anoden . . . 35
19. Kupferraffination 35
20. Kupferfällung mit unlöslichen Anoden 36
VII. Einführung von Hilfsreaktionen 39
21. Versuch über den Siemens'schen Prozess zur Kupfergewinnung . 39
VIII Versuche mit feurig-flüssigen Elektrolyten 41
22. Darstellung von Magnesium 41
23. Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei 42
24. Elektrolytische Gewinnung von Legierungen 43
IX Versuche mit doppelpoligen Elektroden 44
25. Kupferabscheidung mit doppelpoligen Elektroden 44
26. Kochsalz-Elektrolyse mit Quecksilber-Kathode 46
X. Organische Elektrolysen 47
27. Elektrolyse von essigsaurem Natrium 47
28. Reduktion von Nitrobenzol zu Azobenzol 48
29. Darstellung von Hydrazobenzol bezw. Benzidin aus Nitrobenzol . 49
30. Reduktion von Nitrobenzol zu p-Amidophenol 50
31. Darstellung von p-Amidophenolsulfonsäure aus Nitrobenzol . . 51
32. Oxydation von p-Nitrotoluol zu p-Nitrobenzyl-Alkohol 52
33. Darstellung von Jodoform 53

Digitized by Google

Allgemeines über die nötigen Einrichtungen.

Stromquellen.

Als Stromquellen benutzt man am besten Akkumulatoren, welche man direkt mittels einer kleinen Dynamomaschine oder auch von einer Gleichstromcentrale aus ladet. Für elektrometallurgische Untersuchungen genügt gewöhnlich eine Spannung von 4 Volt, also 2 Akkumulatoren, während für die übrigen elektrochemischen Arbeiten vielfach die doppelte Spannung nötig ist, besonders wenn man zu gasanalytischen Studien noch ein Knallgas-Voltameter einschalten muss. Ladet man die Akkumulatoren von einer Centrale aus, so muss die Ladeschaltung einen Regulierwiderstand enthalten, mittels dessen man die gewünschte Ladestromstärke einstellt. Es lässt sich dann die Stromstärke so bemessen, dass man die Ladung ohne Aufsicht in der Hauptsache über Nacht bewirkt und sie zu der Zeit beendigt, wenn man selbst wieder an Ort und Stelle ist. Um in solchen Fällen den Strom der Centrale besser ausnutzen zu können, empfiehlt es sich, eine grössere Anzahl kleinerer Akkumulatoren, etwa je 50 Ampèrestunden, anzuschaffen, dieselben während der Ladung hintereinander zu schalten, bei der Entladung dagegen zu einer Gruppe mit 4 bezw. 8 Volt zu verbinden. Die richtige Behandlung der Akkumulatoren darf bei ihrer gegenwärtigen Verbreitung als bekannt vorausgesetzt werden [1]).

Regulatoren.

Bequem ist ein Kurbelregulator mit 15—20 Kontakten [2]), den man am besten an der Seitenwand des Experimentiertisches befestigt. Zur feinen Einstellung dient eine einfache, am Tischrand angebrachte Widerstandsschleife, deren Gesamtwiderstand so gross ist als eine Abteilung des Regulators. Eine Leitung läuft vorteilhaft als Flach-

1) Sonst vergl. K. Elbs, „Die Akkumulatoren", II. Aufl. Leipzig 1896.

2) Voigt & Haeffner, Bockenheim-Frankfurt a. M. Modell 131. (25 Mk.)

Digitized by Google

schiene den Experimentiertisch entlang, etwas erhöht, damit sie bei Bruch eines Becherglases geschützt ist. So ist an jeder beliebigen Stelle des Tisches, je nach der Ausdehnung der Versuchsanordnung, der Anschluss möglich. Vor dem Regulator kann man noch eine Bleisicherung anbringen (etwa 5 Ampère), um bei Unfällen oder Unachtsamkeit die Akkumulatoren nicht zu schädigen. Der eine Pol der Batterie ist demnach mit der Flachschiene verbunden, von dem anderen geht die Leitung der Reihe nach durch die Bleisicherung, den Regulator und die Widerstandsschleife, deren Endklemme den anderen Anschluss für die Versuchseinrichtung bildet.

Messapparate.

Sehr geeignet sind die Meyer'schen Messinstrumente[1]), Form *E* zum Stellen, welche trotz niedrigen Preises (25 Mk.) zuverlässig geaicht sind. Ihr einziger Nachteil ist die geringe Dämpfung. Nach Anschluss der Instrumente schwingt der Zeiger lange um die Ruhelage, doch stört dies selten, da bei den Versuchen die Messinstrumente dauernd eingeschaltet sind. Durch fast momentane Einstellung des Zeigers und Genauigkeit zeichnen sich die Weston-Instrumente[2]) vorteilhaft aus, sind allerdings auch wesentlich teurer als die erstgenannten. Die Feder-Ampèremeter[3]) nach Kohlrausch haben in den kleineren Typen meist hohen Widerstand, verbrauchen daher für sich selbst zu viel Spannung. Da es beim Unterricht nicht auf Bequemlichkeit ankommt, sondern darauf, etwas zu lernen, so hält es der Verfasser für richtig, Instrumente für ein kleines Messbereich anzuschaffen (Ampèremeter bis 3 Ampère, Voltmeter bis 5 Volt) und für diese durch Anfertigung eines Nebenschlusses bezw. Vorschaltwiderstandes das Messbereich vom Praktikanten erweitern zu lassen. Der Zeitverlust, der durch diese rein physikalische und mechanische Beschäftigung erwächst, macht sich reichlich bezahlt durch das dabei erzielte richtige Verständnis vom Wesen der Strom- und Spannungsmessung.

Wie der Chemiker seinen Gewichtssatz, so muss der Elektrochemiker seine Messinstrumente auf ihre Richtigkeit prüfen können. Entsprechende Anleitung findet sich in der Aufgabensammlung. Bei der Prüfung von Instrumenten für hohe Beträge muss man sich auf den Vergleich derselben mit einem Normal-Instrumente beschränken.

---

1) Dr. Paul Meyer, Berlin-Rummelsburg.

2) Rich. C. Heinrich, Berlin SW., Ritterstrasse 88.

3) Hartmann & Braun, Bockenheim-Frankfurt a. M.

Digitized by Google

Als solches war früher ausschliesslich das Torsionsgalvanometer von Siemens & Halske in Gebrauch, jetzt benutzt man in steigendem Masse dazu Normal-Weston-Instrumente.

Während alle die bisher genannten Instrumente von benachbarten Strömen nicht beeinflusst werden, auch in der Nähe von laufenden Dynamomaschinen benutzt werden können und sich daher vorzugsweise für Unterrichtslaboratorien eignen, ist die Gebrauchsfähigkeit der mit Magnetnadeln arbeitenden Instrumente, also der verschiedenen Bussolen oder Galvanometer, eine viel beschränktere. Sie können nur in grösserer Entfernung von Dynamomaschinen benutzt werden und müssen mindestens einige Meter von anderen Stromleitungen entfernt stehen. Auch ist die — stets empirisch zu ermittelnde — Aichtabelle für den Ort der Aufstellung anzufertigen und nicht für eine anderweite Aufstellung übertragbar,

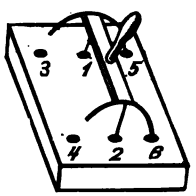


Fig. 1.

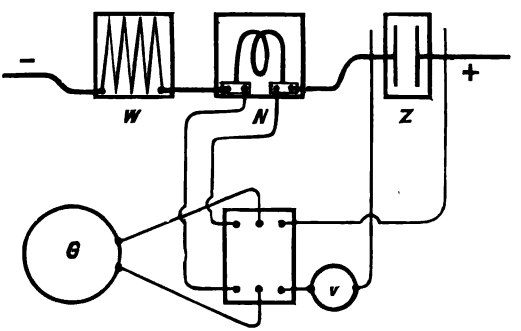


Fig. 2.

weil dort infolge anderer Verteilung der umgebenden Eisenmassen (Gasleitungen!) andere Gleichgewichtsbedingungen herrschen. Trotzdem bietet unter lokalen Verhältnissen ein Galvanometer grosse Annehmlichkeiten: es kann durch leicht anzufertigende Nebenschlüsse als Ampèremeter für die verschiedensten Stromstärken, durch Vorschaltwiderstände als Voltmeter für die verschiedensten Spannungen geaicht und benutzt werden. Wenn also die lokalen Verhältnisse günstig sind, kann man mit einem Galvanometer und etlichen Nebenschlüssen und Vorschaltwiderständen eine ganze Reihe von Ampèremetern und Voltmetern ersetzen und stets diejenige Kombination wählen, welche für den vorliegenden Fall die genauesten Ablesungen gestattet. Ein sehr brauchbares Galvanometer wird nach Ostwald's Angaben von Dr. Stöhrer & Sohn, Leipzig, gebaut und für ca. 40 Mk. verkauft. Es hat 10 Ohm inneren Widerstand und eine Öldämpfung, indem die Magnetnadel einen in Öl tauchenden Flügel

Digitized by Google

besitzt. Durch Verdünnung von Rüböl mit Petroleum kann man jeden gewünschten Grad der Dämpfung erzielen. Galvanometer, Nebenschluss und Vorschaltwiderstand verbindet man zweckmässig mit einer Wippe derartig, dass man durch Umlegen derselben sofort von der Strommessung zur Spannungsmessung übergehen kann (Fig. 1). Quecksilbernapf *1* und *2* führt zum Galvanometer, *3* und *4* zum Nebenschluss, an *5* und *6* liegt unter Zwischenschaltung des Vorschaltwiderstandes die Spannungsleitung (s. die Schaltungsskizze Fig. 2).

Die Galvanometer nach dem System Deprez-d'Arsonval werden nicht durch benachbarte Ströme beeinflusst und können daher überall aufgestellt werden. Zu beziehen von der Firma Hartmann & Braun, Bockenheim, Preis gegen 100 Mk.

Elektrodenständer.

Der Fuss soll bei mässiger Grundfläche genügend schwer sein, um festen Stand zu sichern. Die Höhe beträgt etwa 40 cm, damit nicht jedesmal zu unterbauen ist, wenn man bei der Elektrolyse erwärmen muss. Eine einfache Konstruktion, welche sich dem Verfasser seit Jahren bewährt hat, zeigt Fig. 3 [1]).

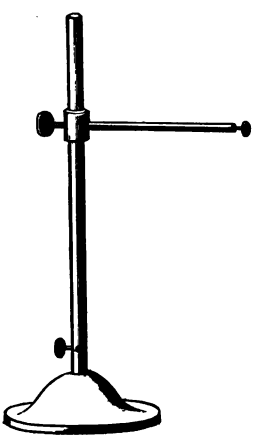


Fig. 3.

Voltameter.

Als Voltameter kommen besonders das Kupfer-Voltameter und das Knallgas-Voltameter in Betracht. Beide können zur Aichung und Kontrolle von Ampèremetern benutzt werden, dann aber dienen sie noch anderen Zwecken, und zwar das Kupfer-Voltameter als Ampèrestundenzähler, indem man es bei quantitativen Versuchen dauernd mit in die Stromleitung einschaltet und aus dem Gewichte des niedergeschlagenen Kupfers die durch die Versuchsanordnung geflossene Strommenge ermittelt; das Knallgas-Voltameter hat Bedeutung für die gasanalytische Verfolgung elektrochemischer Reaktionen. (Versuch 13 und 14.)

Kupfer-Voltameter. Ein starkes Kupferblech dient als Anode, ein schwaches als Kathode. Letzteres darf nicht ganz bis auf den Boden des Gefässes ragen. Bei grösseren Stromstärken ordnet man zu beiden Seiten der Kathode je eine Anode an. Als Gefässe eignen

1) Zu beziehen von Haas & Stahl, Aue i. S. (Pro Stück 4 Mk.)

Digitized by Google

sich am besten schmale Glaströge, doch kann man auch Bechergläser benutzen und den Elektroden die Form konzentrischer Cylinder geben.

Die Lösung[1]) besteht aus:

150 g Kupfervitriol,
50 » Schwefelsäure,
50 » Alkohol,
1000 » Wasser

und kann oft benutzt werden. Während des Gebrauches ist die Flüssigkeit zu mischen, was man durch ein kleines Rührwerk oder einen mässigen Wasserstoffstrom bewirkt. Für kürzere Versuche genügt öfteres Durchrühren mit einem Glasstabe. Die Kathode wird nach beendigtem Versuche erst mit Wasser, dann mit Alkohol abgespült und direkt über einer Flamme getrocknet. Bei der Benutzung als Stromzähler genügt die Wägung auf einer guten Säulenwage. Das gleichzeitig in den Stromkreis eingefügte Ampèremeter dient dann nur dazu, um die Stromstärke jederzeit sichtbar zu haben und event. regulieren zu können.

Knallgas-Voltameter. Das Knallgas-Voltameter ist das bequemste Instrument zur Aichung und Kontrolle von Ampèremetern. Für diesen Zweck stört der Spannungsaufwand nicht, den das Instrument für sich allein erfordert. Dauernd wird es nur bei gasometrischen Untersuchungen in den Stromkreis eingeschaltet. Die übliche Ausführung des Knallgas-Voltameters, Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure, giebt nur dann genaue Resultate, wenn alle Bedingungen vermieden sind, welche die Bildung von Ueberschwefelsäure oder Ozon veranlassen. Stets genaue Resultate giebt das vom Verfasser eingeführte alkalische Voltameter mit Nickelelektroden. Infolge der grossen Elektrodenflächen ist der innere Widerstand gering. In der gebräuchlichen Ausführung besteht es aus einem dickwandigen Glascylinder mit zwei konzentrischen Nickelblechen, deren angenietete Zuleitungsdrähte, gleichfalls aus Nickel, durch den Gummistopfen geführt sind. Der innere Cylinder dient stets als Anode. Durch den Stopfen geht ferner ein innen schief abgeschliffenes Glasrohr, welches zur Ableitung der Gase sowie zum Füllen und Entleeren des Apparates dient (Kapillartrichter). Die Füllung besteht aus chlorfreier Natronlauge von ca. 15 Proz. *Na OH*. In dem Masse als das Volumen der Flüssigkeit durch Wasserzersetzung und Verdunstung abnimmt, füllt man Wasser nach. Auf

1) Oettel, Chem. Ztg. 1893, 543.

Digitized by Google

das Gasableitungsrohr ist mit kurzem Gummistück ein enges langes Glasrohr aufgesetzt, welches das entwickelte Knallgas unter die Gasometerglocke führt. Letztere besteht aus einer Flasche mit abgesprengtem Boden, fasst etwa 150 ccm und endigt in ein Kapillarrohr, welches gewöhnlich mit Gummischlauch und Glasstab verschlossen ist. Die Glocke hängt in einer flachen pneumatischen Wanne mit Überlauf, damit sich der Druck im Voltameter nicht ändern kann, während sich die Glocke mit Gas füllt. Fig. 4 zeigt die Anordnung. Nachdem man den Strom eingestellt hat, schiebt man zur Messung das bewegliche Glasrohr auf einige Minuten mit der Mündung unter die Glocke. Das aufgefangene Gas wird mit einem Kapillarrohre in eine Hempel'sche Bürette übergeführt und dort gemessen (s. Versuch 2).

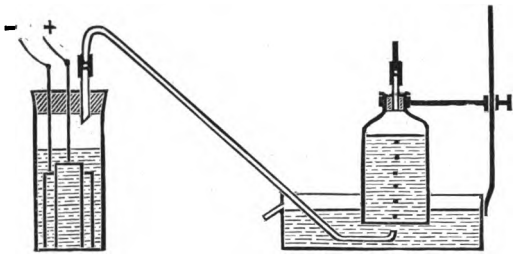


Fig. 4.

Digitized by Google

zulenken und durch den Nebenschluss zu leiten. Die in den beiden Zweigen herrschenden Stromstärken verhalten sich umgekehrt wie die Widerstände derselben, vorausgesetzt, dass in beiden Zweigen keine elektromotorischen Kräfte auftreten. Bezeichnet man die Widerstände der beiden Zweige mit w_1 und w_2, so teilt sich der Hauptstrom J in die beiden Komponenten $i_1 + i_2$, und zwar ist

$$i_1 = \frac{w_2}{w_1 + w_2} J,$$

$$i_2 = \frac{w_1}{w_1 + w_2} J.$$

Von diesem Gesetze über die Stromverzweigung macht man Gebrauch, um ein Ampèremeter für höhere Stromstärken zu be-

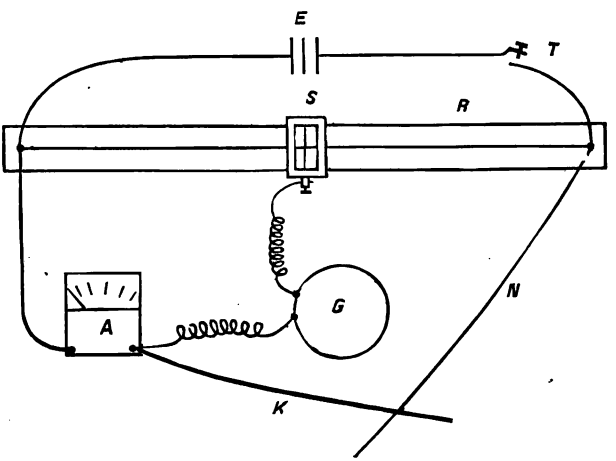


Fig. 8.

nutzen, als es eigentlich gebaut ist. Will man das Messbereich auf das $n$fache vergrössern, so legt man einen Nebenschluss an, dessen Widerstand $\frac{1}{n-1}$ vom Widerstande des Ampèremeters ist. Die nunmehrigen Angaben des Instrumentes ergeben mit n multipliziert die wirklichen Stromstärken.

Als Beispiel sei $n = 2$ gewählt, es soll also zur Verdoppelung des Messbereiches ein Nebenschluss angefertigt werden, dessen Widerstand gleich dem des Ampèremeters ist. Letzteres sei für 3 Ampère gebaut. Als Material für den Nebenschluss nimmt man Nickelindraht von 1 mm Stärke und benutzt zur Abmessung desselben die Zusammenstellung der vorstehenden Figur 8.

Digitized by Google

R ist ein Rheochord, also die einfachste Form der Wheatstone-schen Brücke E ist die Stromquelle, bestehend aus einem Elemente oder Akkumulator, S der Schlitten, welcher auf die Mitte des Brückendrahtes gesetzt wird, G das Galvanometer. Das Ampèremeter A bildet den dritten Zweig, der Nickelindraht N sowie ein starker Kupferdraht K den vierten Zweig der Brückenkombination. Man verkürzt bezw. verlängert das zwischen dem Rheochord und dem Kupferdraht K befindliche Stück Nickelindraht so lange, bis nach dem Niederdrücken des Tasters T das Galvanometer keinen Ausschlag mehr giebt. Die so gefundene Länge des Nickelindrahtes wird abgeschnitten und bildet, an kurze, dicke Kupferdrähte gelötet, den gesuchten Nebenschluss. Zur Kontrolle werden nun einige Strommessungen mit dem Knallgas-Voltameter gemacht: die bei Anlegung des Nebenschlusses erhaltenen Ausschläge des Ampèremeters müssen, mit 2 multipliziert, die mit dem Voltameter ermittelten Stromstärken ergeben.

6. Vergleichung eines Voltmeters mit dem Torsionsgalvanometer.

Auf einem Brettchen ist zwischen den Klemmen A und B ein Nickelindraht von 0,3 mm Stärke und 1 m Länge ausgespannt, ähnlich wie bei einer Wheatstone'schen Brücke. Mittels starker Kupfer-

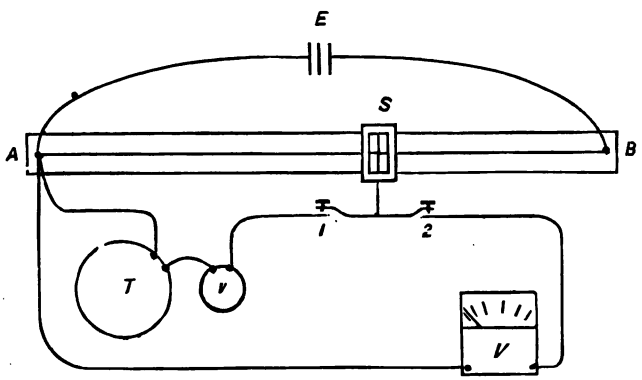


Fig. 9.

drähte schliesst man an die Enden des Drahtes eine Batterie E (Fig. 9) von 2 oder 3 Akkumulatoren an, je nachdem man bis 4 oder 6 Volt messen will. Auf dem Drahte ist ein Schlitten S verschiebbar, von welchem unter Zwischenschaltung des Tasters 1 eine Verbindung nach dem Torsionsgalvanometer T mit seinem Vorschaltwiderstande v geführt ist, andererseits eine Verbindung nach dem zu prüfenden Voltmeter V unter Zwischenschaltung des Tasters 2. Die zweiten

Digitized by Google

Stromverbindungen sowohl vom Torsionsgalvanometer als auch vom Voltmeter sind nach der Klemme *A* geführt.

Um nun die Kontrollmessungen vorzunehmen, schliesst man die Batterie an, drückt den Taster 2 nieder und verschiebt den Schlitten *S* so lange, bis das Voltmeter die erste gewünschte Ablesung zeigt, z. B. 0,5 Volt. Hierauf läst man den Taster 2 los, drückt, ohne an der Schlittenstellung etwas zu ändern, den Taster 1 nieder und liest am Torsionsgalvanometer die genaue Spannung ab. Nachdem die Torsionsschraube wieder auf Null zurückgedreht ist, kann man zur nächsten Einstellung gehen und so für eine beliebige Anzahl Teilstriche des Voltmeters die genauen Werte mittels des Torsionsgalvanometers ermitteln.

7. Verdoppelung des Messbereiches eines Voltmeters durch Anbringen eines Vorschaltwiderstandes.

Man wird hin und wieder in die Lage kommen, dass man höhere Spannungen zu messen hat, als das zur Verfügung stehende Instrument angiebt. In solchen Fällen hilft man sich durch einen Vorschaltwiderstand. Will man das Voltmeter für das doppelte Messbereich benutzen, so darf man nur halb so viel Strom durchlassen, als sonst. Man erreicht dies, indem man einen Widerstand gleich dem des Instrumentes einschaltet und damit den Gesamtwiderstand der Kombination auf das Doppelte des früheren Betrages steigert. Schaltet man dem Voltmeter seinen doppelten Widerstand vor, so fliesst nur noch ein Drittel des früheren Stromes durch, die wirklichen Spannungen sind mithin das Dreifache der neuen Ablesungen u. s. f.

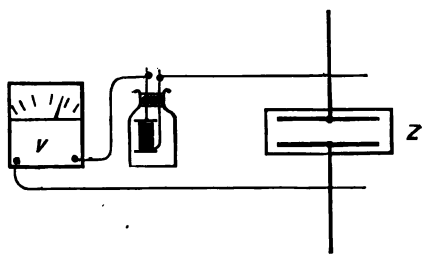


Fig. 10.

Man ermittelt zunächst den Widerstand des zur Verfügung stehenden Voltmeters in der üblichen Weise mit einer einfachen Wheatstone'schen Brücke und einem bekannten Vergleichswiderstande, misst hierauf den gleichen Widerstand in Form von dünnem übersponnenen Nickelindraht ab (0,1—0,2 mm stark), wickelt diesen Draht auf ein Röllchen und lötet die beiden Enden an starken Kupferdraht. Man steckt nun den so gebauten Widerstand derartig in ein Glasbüchschen, dass nur die beiden Kupferdrähte durch den Kork herausragen.

Digitized by Google

Die bei Verwendung dieses Vorschaltwiderstandes am Voltmeter abgelesenen Spannungen sind zu verdoppeln. Das Schaltungsschema zeigt vorstehende Figur 10, in welcher Z die Versuchszelle bedeutet, deren Spannung gemessen werden soll.

8. Aichung eines Galvanometers als Ampèremeter.

Will man ein Galvanometer als Ampèremeter einrichten, so benutzt man einen sogen. »Nebenschluss«, welcher stets in die Hauptstrom-Leitung eingeschaltet wird und den grössten Teil des Stromes überträgt; durch das Galvanometer fliesst nur ein Bruchteil. Je nachdem es sich um schwächere oder stärkere Ströme handelt, wählt man als Material zum Nebenschluss Nickelindraht von 1 mm Stärke oder Kupferdraht. Zunächst hat man die Länge desselben zu be-

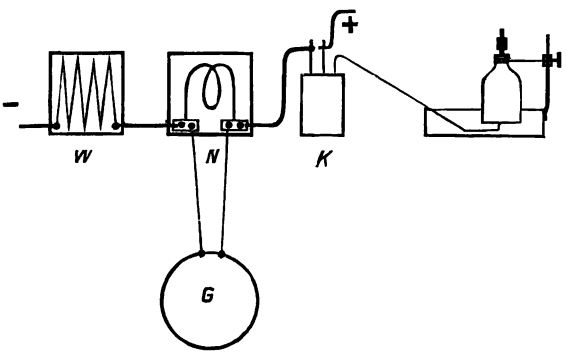


Fig. 11.

stimmen. In den Stromkreis schaltet man hintereinander (s. Fig. 11) den Regulierwiderstand W, den Nebenschluss N und das Knallgas-Voltameter K (nebst zugehöriger pneumatischer Wanne). Man stellt nun die höchste Stromstärke ein, bis zu welcher man aichen will, und ermittelt, zwischen welcher Länge des — vorläufig glatt ausgespannten — Nebenschlussdrahtes man die Zuleitungsdrähte des Galvanometers G anlegen muss, um bei dieser höchsten Stromstärke eine Nadelablenkung von 60 Grad zu erhalten. (Bei Ablesungen über 60 Grad werden die Messungen ungenau.) Das so ermittelte Stück Draht schneidet man ab, lötet es mit beiden Enden an je ein Stück Kupferblech mit 2 Klemmschrauben und befestigt das Ganze auf einem Brettchen.

Zur Aichung des Galvanometers stellt man nun mittels des Regulierwiderstandes eine Reihe verschiedener Stromstärken her, welche man mit dem Knallgas-Voltameter genau bestimmt, und

Digitized by Google

notiert die dazu gehörigen Nadelablenkungen des Galvanometers. Die erhaltenen Zahlen trägt man so auf Millimeterpapier auf, dass als Abscissen die Stromstärken, als Ordinaten die zugehörigen Ablenkungen gewählt werden. Die so festgelegten Punkte ergänzt man zu einer Kurve und entnimmt nun rückwärts für sämtliche Ablenkungen die zugehörigen Stromstärken.

(Über die Anwendungsfähigkeit vergleiche das Kapitel »Messapparate« S. 3.)

9. Aichung eines Galvanometers als Voltmeter.

Ein Galvanometer kann man leicht empirisch als Spannungsmesser aichen und dabei eine für technische Messungen genügende Genauigkeit erzielen, wenn man als Normalelemente Akkumulatoren verwendet. Die Spannung eines Akkumulators, der einen kleinen Teil seiner Ladung verloren hat, kann man mit grosser Annäherung zu 2,0 Volt annehmen. Schliesst man einen Akkumulator durch einen dünnen Neusilberdraht, so herrscht zwischen den beiden Enden die Spannung von 2,0 Volt, zwischen dem einen Ende und der Mitte 1,0 Volt u. s. w. Ist der Neusilberdraht genau 1 m lang, so entspricht jedes Centimeter $^1/_{100}$ der Spannung, die an den Endpunkten herrscht, in vorliegendem Falle also je 0,02 Volt. Man braucht demnach nur das Galvanometer durch dünne Drähte der Reihe nach mit denjenigen Punkten des Neusilberdrahtes zu verbinden, welche 0,1, 0,2, 0,3 u. s. w. Volt repräsentieren und die Ausschläge zu notieren, um das Instrument als ein nach $^1/_{10}$ Volt geteiltes Voltmeter zu benutzen. Um passende Ausschläge am Galvanometer zu erhalten, muss man dasselbe mit einem Vorschaltwiderstande versehen, dessen Grösse sich nach der zu messenden Spannung und der Empfindlichkeit des Instrumentes richtet. Hat man die Wahl zwischen einer wenig empfindlichen Bussole mit niedrigem Vorschaltwiderstand und einer hochempfindlichen, welche die Einschaltung eines hohen Widerstandes erfordert, so ist letztere Kombination vorzuziehen.

Ausführung des Versuches. Das Galvanometer soll für 4 Volt benutzt werden; die Versuchsanordnung zeigt die nachstehende Fig. 12.

Auf ein Brettchen sind in 1 m Abstand zwei Doppelklemmen eingeschraubt und durch einen Nickelindraht von ca. 0,3 mm verbunden. Ferner sind mit starken Kupferdrähten zwei hintereinander geschaltete Akkumulatoren angeschlossen. Es ist sehr wesentlich, dass man zum Anschluss der Batterie starke Kupferdrähte be-

Digitized by Google

nutzt, deren Widerstand gegen den Widerstand des Neusilberdrahtes völlig vernachlässigt werden kann, sonst kommt bereits auf die Kupferdrähte ein nicht zu vernachlässigender Teil des Spannungsabfalles. Es handelt sich nun zunächst darum, die Grösse des Vorschaltwiderstandes zu bestimmen. Er ist so zu bemessen, dass bei der höchsten Spannung, die gemessen werden soll, hier also 4 Volt, ungefähr 60 Grad Nadelausschlag erfolgt. Am bequemsten lässt sich das thun, wenn man einen Rheostaten zur Verfügung hat. Je nach der Empfindlichkeit des Instrumentes wird man 400—700 Ohm nötig haben. Man unterbricht jetzt den Versuch, bis man einen ähnlichen Widerstand aus übersponnenem dünnen Neusilberdraht

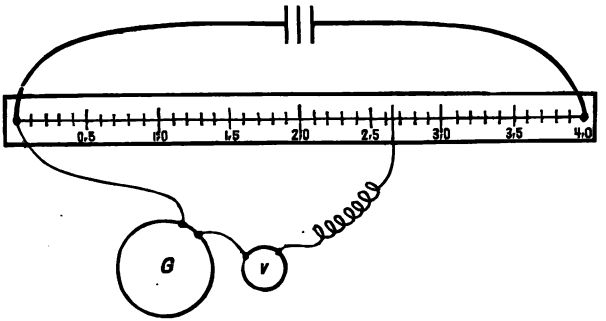


Fig. 12.

hergestellt hat (vergl. S. 13) und aicht alsdann. Den einen Zuleitungsdraht des Galvanometers *G* befestigt man dauernd in der Anfangsklemme des ausgespannten Neusilberdrahtes, in den anderen Zuleitungsdraht schaltet man den angefertigten Vorschaltwiderstand *v* ein und führt ihn auf dem Neusilberdraht fort, indem man von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$ Volt, also von 25 zu 25 mm, die zugehörigen Nadelausschläge des Galvanometers notiert. Man erhält so direkt eine Tabelle nach Zehntel-Volt.

Baut man noch einen zweiten Widerstand, welcher gleich dem ersten plus dem innern Widerstand des Galvanometers ist, so kann man nach dem S. 13 Gesagten ohne neue Aichung das Instrument bis 8 Volt benutzen.

Über die Anwendungsfähigkeit vergl. S. 3.

Digitized by Google

II. Abhängigkeit der Badspannung von den Faktoren: Stromdichte, Konzentration und Temperatur der Lösung, Elektrodenabstand.

10. Einstellung bestimmter Stromstärken und Spannungen.

Die Versuche werden in einem rechteckigen Glastrog ausgeführt mit Elektroden von 5×10 cm, also 1 qdm Gesamtoberfläche. Zu beiden Seiten der Kathode ist je eine Anode angeordnet. Man verwendet Nickel- (oder Eisen-) bleche und als Elektrolyt Natronlauge, oder Bleibleche bezw. Platinbleche bei Benutzung von Natriumsulfat oder Schwefelsäure.

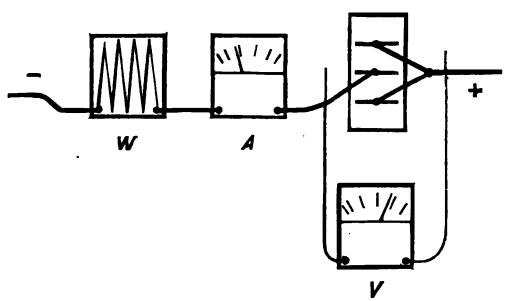


Fig. 13.

Braucht man die Elektroden nur einseitig, so wird die Spannung etwas beeinflusst, je nachdem sie den Querschnitt des Gefässes mehr oder weniger vollkommen ausfüllen, es wirken nämlich dann auch die Rückseiten der Elektroden teilweise mit.

Es werden mittels des Regulierwiderstandes eine Reihe von Stromstärken eingestellt, etwa 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 Ampère und dabei stets auch die Spannung notiert, welche das dauernd angelegte Voltmeter *V* (Fig. 13) anzeigt. Man führt die Versuchsreihen durch bei wechselndem Elektrodenabstande, bei wechselnder Konzentration, bei wechselnder Temperatur. Dies ergiebt eine Anzahl Beobachtungen, von denen immer je zwei erkennen lassen, welchen Einfluss auf die Spannung unter sonst gleichen Umständen der Elektrodenabstand oder die Stromdichte oder die Temperatur oder die Konzentration ausübt. (Das Erwärmen eines selbst dickwandigen Glastroges geschieht ohne Gefahr, wenn man es in einem Wasserbade vornimmt, auf dessen Boden man einige dicke Glasstäbe als Rost gelegt hat.)

Digitized by Google

Es ergiebt sich folgende Übersicht der Versuche:

A. Versuche in der Kälte.

I. 3 Proz. $NaOH$ oder Na_2SO_4.
a) 2 cm Elektrodenabstand, 6 Beobachtungen bei 0,5—3,0 Ampère.
b) 5 » » 6 » » 0,5—3,0 »

II. 10 Proz. $NaOH$ oder Na_2SO_4.
a) 2 cm Elektrodenabstand, 6 Beobachtungen bei 0,5—3,0 Ampère.
b) 5 » » 6 » » 0,5—3,0 »

B. Versuche in der Wärme (ca. 60—70 Grad).

III. 3 Proz. $NaOH$ oder Na_2SO_4.
a) 2 cm Elektrodenabstand, 6 Beobachtungen bei 0,5—3,0 Ampère.
b) 5 » » 6 » » 0,5—3,0 »

IV. 10 Proz. $NaOH$ oder Na_2SO_4.
a) 2 cm Elektrodenabstand, 6 Beobachtungen bei 0,5—3,0 »
b) 5 » » 6 » » 0,5—3,0 »

Die erhaltenen Resultate werden entweder in Form von Tabellen zusammengestellt oder als Kurven aufgezeichnet. Da die Elektrodenfläche 1 qdm ist, so entsprechen die angewandten Stromstärken den Stromdichten 50, 100, 150, 200, 250 und 300 Ampère pro Quadratmeter.

Aufzeichnung als Tabelle:

Stromdichte pro qm	kalt				warm			
	3 Proz.		10 Proz.		3 Proz.		10 Proz.	
	2 cm	5 cm	2 cm	5 cm	2 cm	5 cm	2 cm	5 cm
50 Amp.								
100 Amp.								
150 Amp.								
200 Amp.								
250 Amp.								
300 Amp.								

Die graphische Aufzeichnung von Versuchsresultaten als Kurven ist sehr zu empfehlen. Eine Kurve lässt auf einen Blick eine ganze Reihe von Versuchen übersehen, macht durch eine unregelmässige Form auf untergelaufene Versuchsfehler aufmerksam

Digitized by Google

und gestattet, zwischen den direkt erhaltenen Werten zu interpolieren. Am leichtesten kann man eine Reihe von Kurven vergleichen, wenn man sie — immer dieselbe Variable als Abscisse genommen — in gleichem Massstabe auf Pauspapier zeichnet; sie werden dann so aufeinander gelegt, dass sich die Koordinatenachsen decken. In vorliegendem Falle kann man z. B. aus den Kurven ersehen, welche Stromstärke auftritt, wenn am Bade eine vorgeschriebene, bestimmte Spannung herrschen soll, und zwar wird sich ergeben, dass die verschiedensten Stromstärken auftreten können, je nachdem die Elektroden mehr oder weniger voneinander abstehen, je nach der Konzentration und der Temperatur des Elektrolytes.

Digitized by Google

III. Einfluss von Stromdichte und Konzentration auf den Verlauf elektrochemischer Reaktionen.

Die elektrolytischen Reaktionen spielen sich unmittelbar an der Oberfläche der Elektroden ab. Sowohl Oxydations- als Reduktionsvorgänge können sich nur dann annähernd quantitativ vollziehen, wenn in der Zeiteinheit genügend viel von den zu oxydierenden oder reduzierenden Verbindungen an den Elektroden vorhanden ist. Diese Bedingung ist erfüllt durch hohe Konzentration der Lösung oder auch durch niedrige Stromdichte. In dem Masse, als durch abnehmende Konzentration des zu verändernden Stoffes oder durch hohe Stromdichte dem Strome die Auswahl zwischen den Stoffen, auf die er wirken kann, erschwert wird, müssen Nebenreaktionen auftreten, gewöhnlich Wasserzersetzung. Es erfolgt also:

günstigste Oxydation: bei konzentrierter Lösung und niedriger Anoden-Stromdichte.

günstigste Reduktion: bei konzentrierter Lösung und niedriger Kathoden-Stromdichte.

geringste Oxydation: bei verdünnter Lösung und hoher Anoden-Stromdichte.

geringste Reduktion: bei verdünnter Lösung und hoher Kathoden-Stromdichte.

Durch geeignete Benutzung dieser Verhältnisse lässt sich zuweilen die Anwendung einer Membran umgehen. Tritt nun noch die Möglichkeit hinzu, dass der an der Kathode reduzierte Körper an der Anode wieder zum Ausgangsmaterial oxydiert wird, so kann es vorkommen, dass sich die beiden Stromwirkungen gegenseitig aufheben. In solchen Fällen kann man mit der gleichen Strommenge in der gleichen Lösung je nach den gewählten Elektrodenflächen entweder eine Oxydation oder eine Reduktion oder so gut wie gar nichts erreichen! (Versuch 12.) Die Angabe der Stromdichten an beiden Polen ist also bei Berichten über elektrochemische Arbeiten unentbehrlich!

Digitized by Google

II. Oxydation von Oxalsäure[1]).

In den gleichen Stromkreis werden hintereinander geschaltet: der Regulierwiderstand *W*, das Ampèremeter *A*, das Kupfer-Voltameter *K*, sowie die drei Zellen I, II, III (Fig. 14). Becherglas I enthält 120 ccm einer Lösung von 60 g Oxalsäure + 50 g Schwefelsäure in 1 Liter Wasser, als Anode einen Platincylinder (ca. 5 cm hoch, 4 cm Durchmesser), als Kathode einen central darin stehenden schraubenförmig gewundenen Platindraht.

Becherglas II enthält die gleiche Lösung, auch gleiche Elektroden, aber mit umgekehrter Polarität.

Becherglas III enthält die Elektroden in gleicher Form und Anordnung wie II, aber als Elektrolyt 120 ccm einer nur $^1/_{10}$ so konzentrierten Lösung wie I und II. Es herrscht also in I geringe Anodenstromdichte, in II und III hohe Anodenstromdichte; in I und II konzentrierte Lösung, in III verdünnte Lösung. Man lässt einen Strom von ca. 0,3 Ampère eine Stunde lang durch die

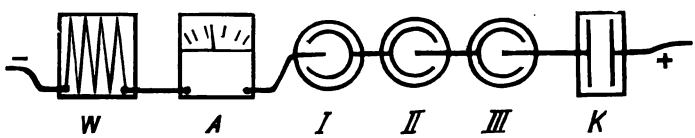


Fig. 14.

Kombination gehen, unterbricht dann, wägt das ausgeschiedene Kupfer und bestimmt, wie viel Oxalsäure in den drei Zellen oxydiert worden ist, indem man je einen aliquoten Teil herausnimmt und mit $KMnO_4$ den unzersetzten Rest bestimmt. Man wird finden, dass am meisten in I, am wenigsten in III oxydiert worden ist. Aus der Angabe des Kupfer-Voltameters berechnet man, welcher Anteil des Stromes in jedem Falle ausgenutzt worden ist.

Abänderung des Versuches: in der Wärme arbeiten bei ca. 80 Grad C.

12 Elektrolyse von gemischter Ferro- und Ferrisalz-Lösung[2]).

Man fertigt sich eine Eisensulfatlösung an, welche die Hälfte des Eisens als Oxydul, die andere als Oxyd enthält, pro Liter etwa 10 g *Fe* nebst 20 g überschüssiger Schwefelsäure. In drei gleich grosse Bechergläser giebt man je 100—120 ccm dieser Lösung. Becherglas I enthält als Kathode einen Platincylinder, als Anode

1) Oettel, Zeitschrift f. Elektrotechnik u. Elektrochemie I, 90.
2) Ebendaselbst.

Digitized by Google

einen darin stehenden schraubenförmig gewundenen Platindraht, II enthält die gleichen Elektroden in umgekehrter Polarität, also den Cylinder als Anode, den Draht als Kathode; III enthält zwei gleich grosse Platinbleche. Die drei Zellen werden nebst dem Kupfer-Voltameter *K*, dem Ampèremeter *A* und dem Regulierwiderstande *W* (Fig. 15) hintereinander geschaltet und alsdann ein Strom von 0,3—0,4 Ampère hindurchgeschickt. Nach etwa 2 Stunden wird das abgeschiedene Kupfer gewogen und in den drei Lösungen das Eisenoxydul titriert. Es zeigt sich, dass in I der Strom infolge der geringen Kathodenstromdichte reduziert, in II infolge der niedrigen Anoden-Stromdichte oxydiert hat, während sich in III beide Stromwirkungen nahezu das Gleichgewicht hielten. Die mittels des Kupfer-Voltameters berechneten Stromausbeuten sind durchweg niedrig, weil bei der Natur der Lösung ohne Membran bedeutende Verluste entstehen müssen, wie

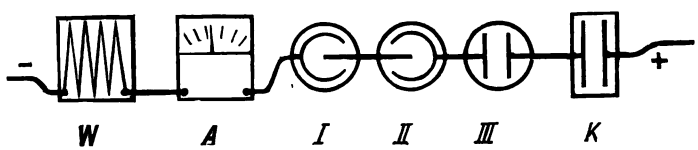


Fig. 15.

der extreme Fall III zeigt. Die Ausbeute wird höher und die Differenz zwischen I und II grösser, wenn man die Versuchslösung stärker verdünnt.

Man wiederhole den Versuch mit der Abänderung, dass man an Stelle der Platinelektroden solche aus Blei von gleicher Grösse verwendet: es wird sich zeigen, dass die Oxydationswirkung eine ausserordentlich viel geringere ist, als bei Anwendung von Platin.

Man mache einen Versuch mit Kohleanoden, die in der Nähe der Klemmschrauben mit Paraffin getränkt sind (damit die Lösung nicht kapillar aufklettert und die Klemmen verdirbt) und wird finden, dass Kohleanoden in ihrer Oxydationswirkung dem Platin nahe stehen.

Das Oxydationsvermögen der verschiedenen Anodenmaterialien gegenüber Ferrosulfat-Lösungen ist von Bedeutung für den Siemens-Prozess zur Kupfergewinnung. (D. R.-P. 42243 und 48959, vergl. auch Versuch 21.)

Digitized by Google

IV. Benutzung der Gasanalyse zur Verfolgung elektrochemischer Reaktionen.

13. Bildung von Hypochloriten und Chloraten.

Die Thätigkeit des Stromes bei einer Elektrolyse bestimmt man gewöhnlich nach Beendigung des Versuchs durch qualitative und quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte. Natürlich erhält man hierbei immer nur ein Durchschnittsergebnis, man erfährt nicht, ob in den einzelnen Versuchsperioden die Ausbeute gleich geblieben ist oder sich verändert hat, man erfährt nicht, wie viel an dem einen Pol wieder von dem vernichtet wurde, was sich zuvor am anderen Pol gebildet hatte. Entwickeln sich nun bei der Elektrolyse Gase, so ist es, wie Verf. gezeigt hat[1]), durch die Untersuchung derselben möglich, tiefe Einblicke in die sich abspielenden Reaktionen zu erhalten. Man kann erkennen, was an jedem der beiden Pole vor sich geht, kann die Reaktionen in ihrem ganzen Verlaufe von Minute zu Minute verfolgen und verbraucht dabei keinen Tropfen der Flüssigkeit. Keine andere Methode gestattet so rasch und so sicher die Verhältnisse zu übersehen! Dieselbe beruht darauf, dass man gleichzeitig in den Stromkreis noch ein Knallgas-Voltameter einschaltet und die Gase vergleicht, die sich in der gleichen Zeit im Voltameter und der Versuchszelle gebildet haben. Sie müssen, wenn keinerlei Nebenreaktionen stattgefunden haben, äquivalent sein. Haben sich z. B. im Voltameter 60 ccm Knallgas $=$ 40 ccm $H +$ 20 ccm O entwickelt, so müssen gleichzeitig bei der Zersetzung von Salzsäure 40 ccm $H +$ 40 ccm Cl, bei der Zersetzung von Ammoniak 40 ccm $H +$ 13,3 ccm N entstanden sein u. s. w. Fehlt Wasserstoff, so ist in der Lösung irgend eine Reduktionsarbeit geleistet worden, fehlt Sauerstoff oder die äquivalente Menge Chlor u. s. w., so ist in der Flüssigkeit etwas oxydiert worden. Die zur Reduktion oder Oxydation verwandten Anteile des Gesamtstromes ergeben sich ein-

1) Oettel, Zeitschrift f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1894, 354.

Digitized by Google

fach als das Verhältnis des Deficits zu der — aus dem Knallgas berechneten — theoretischen Menge. Besonders lehrreich und als Übungsaufgabe geeignet ist die Elektrolyse von Chlorkaliumlösung ohne Membran, weil sich hier mehrere Prozesse gleichzeitig abspielen. Die Gase, die zunächst auftreten, sind Wasserstoff und Chlor. Das letztere wird verschluckt und bildet mit dem gleichzeitig gebildeten Ätzkali unterchlorigsaures und chlorsaures Kalium. Im Anfange des Prozesses entweicht jedoch ein kleiner Teil Chlor, dieser Anteil repräsentiert einen Stromverlust, welcher mit »unbenutzt« bezeichnet werden soll. Im weiteren Verlaufe der Elektrolyse tritt ein Deficit von Wasserstoff ein, verursacht durch die Reduktion von Hypochlorit zu Chlorid. Dieser Stromverlust mag als »Reduktion« bezeichnet werden. Ferner tritt an der Anode Sauerstoff auf, welcher der elektrolytischen Zersetzung von Hypochlorit bezw. Chlorat entstammt. Da bei dieser sekundären Elektrolyse Knallgas auftritt, so mag dieser — ebenfalls verlorene — Stromanteil »Wasserzersetzung« genannt werden. Man kann bei der ganzen Berechnung immer vom Wasserstoff ausgehen, wie folgende Beispiele zeigen mögen.

I. Im Voltameter wurden erhalten 60 ccm Knallgas = 40 ccm H + 20 ccm O, gleichzeitig aus der Versuchszelle 32 ccm Gas = 30 ccm H + 1,6 ccm O + 0,4 ccm Cl. Von den 30 H sind zunächst die zu dem O und dem unbenutzten Cl gehörigen Mengen abzuziehen:

$$30 - (3{,}2 + 0{,}4) = 26{,}4 \text{ ccm.}$$

Diese Menge Wasserstoff entspricht der eigentlichen Stromausbeute, letztere beträgt demnach $\frac{26{,}4}{40}$ . . . . . = 66,0 Proz.

Das Wasserstoffdeficit beträgt 40 — 30 = 10 ccm, der zur unerwünschten Reduktion von unterchlorigsauren Salzen verbrauchte Stromanteil ist mithin $\frac{10}{40}$ . . = 25,0 »

Wasserzersetzung wurde bewirkt von $\frac{3{,}2}{40}$ . . . . . = 8,0 »

In Form von Chlor-Knallgas wurde verloren $\frac{0{,}4}{40}$ . . = 1,0 »

Sa. 100,0 Proz.

II. Voltameter: 42,4 ccm Knallgas; Versuch: 17,6 H + 0,4 O, kein Cl.

Digitized by Google

Stromausbeute . . . $\frac{17,6 - 0,8}{28,27} = 59,36$ Proz.

Wasserzersetzung . . $\frac{0,8}{28,27} = 2,83$ »

Reduktion . . . . $\frac{28,27 - 17,6}{28,27} = 37,81$ »

Wie viel von dieser Stromausbeute auf Bildung von Hypochlorit und wie viel auf Bildung von Chlorat zu rechnen ist, kann natürlich nur durch Titration bestimmt werden.

Zu den Versuchen benutzt man ein cylindrisches Gefäss von ca. 150 ccm Inhalt, welches man sich aus einer Medizinflasche durch Absprengen des Halses herstellt. Es ist durch einen Gummistopfen verschlossen, durch welchen ausser den beiden Elektroden zwei enge Glasrohre geführt sind. Das eine endigt dicht unter dem Stopfen und dient zur Ableitung der Gase, das andere geht bis auf den Boden des Gefässes, ist für gewöhnlich durch ein Gummihütchen geschlossen und dient dazu, den Apparat füllen und entleeren zu können, ohne ihn auseinander nehmen zu müssen. Der Gummistopfen wird nämlich innen allmählich mürbe und schliesst dann schlecht, wenn er oft abgenommen wird. Als Elektroden dienen entweder zwei Platindrähte von 1 mm Stärke, 20—25 cm Länge, welche soweit schraubenförmig aufgewickelt sind, dass sie in das Gefäss hineinpassen, oder zwei kleine Platinbleche mit angeschweisstem Draht, wenn man mit grösseren Stromstärken arbeiten will. Auf das Gasableitungsrohr ist mit kurzem Stück Gummischlauch ein enges Glasrohr aufgesetzt, welches die entwickelten Gase unter eine kleine Gasometerglocke führt von der gleichen Einrichtung, wie sie bereits S. 6 beschrieben worden ist. In den Stromkreis ist noch ein alkalisches Knallgas-Voltameter eingeschaltet, dessen Gase gleichfalls in einer Gasometerglocke gesammelt werden können. Zweckmässig befinden sich beide Glocken in der gleichen Wanne, und die beiden beweglichen Glasrohre werden mit einem Stück Draht so gekuppelt, dass mit einem Ruck ihre Mündungen gleichzeitig unter die beiden Glocken gebracht und gleichzeitig wieder davon entfernt werden können. Man sammelt 20—50 ccm Gas aus der Versuchszelle an und rückt dann die Glasrohre seitwärts, ohne den Versuch zu unterbrechen. Hierauf führt man zunächst das Knallgas mit einem Kapillarrohre in die Messbürette über, liest nach 2 Minuten langem Warten das Volumen desselben ab und entlässt es ins Freie. Sodann misst man das Versuchsgas, absorbiert erst

Digitized by Google

mit Kalilauge etwa vorhandenes Chlor, dann in der Phosphorpipette den Sauerstoff. Der Rest ist Wasserstoff. Man verfolgt viertel- oder halbstündlich gasanalytisch die Thätigkeit des Stromes und kann nach Beendigung des Versuches durch Titration das erzeugte Hypochlorit und Chlorat ermitteln.

Man stellt den Versuch an: a) mit neutraler 20 proz. Chlorkaliumlösung bei Stromdichten von 200 bez. 1000 Ampère pro Quadratmeter, ferner b) mit einer Lösung von 20 Proz. KCl + 2 Proz. KOH und denselben Stromverhältnissen. Weitere Variationen dieser Aufgaben lassen sich erzielen durch Wahl ungleich grosser Elektroden sowie Arbeiten bei höherer Temperatur. (Vergl. Zeitschrift f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1894, 356 und 474.)

NB. Hat man es bei solchen gasometrischen Untersuchungen mit knallgasartigen Gasgemengen zu thun, was man daran erkennt, dass die aus dem Voltameter und der Versuchszelle entwickelten Gasmengen annähernd gleich sind, so absorbiert man den Sauerstoff besser mit pyrogallussaurem Kali statt mit Phosphor; indessen lässt sich die Gefahr einer Explosion auch vermeiden durch Zumischen eines gemessenen Volumens Stickstoff.

14. Elektrolyse von Salzsäure ohne Membran [1].

Zersetzt man Salzsäure ohne Membran, so erhält man Chlorknallgas, hat aber mit bedeutenden Stromverlusten zu rechnen, weil das in der Flüssigkeit gelöste Chlor an der Kathode wieder in Salzsäure zurückverwandelt wird. Nach dem, was Seite 20 gesagt worden ist, müssen diese Verluste abnehmen mit steigender Kathoden-Stromdichte. Sie lassen sich jedoch noch auf eine andere Weise verringern: wenn man nämlich die geringe Löslichkeit des Chlors in gewissen Salzlösungen berücksichtigt und nicht reine Salzsäure, sondern mit Salzen gesättigte Säure verwendet. Besonders eignet sich hierzu Natriumsulfat, bezw. eine Lösung: 160 $NaCl$, 140 H_2SO_4, 700 H_2O. Als Gefäss dient ein kurzer Standcylinder (Flasche mit abgesprengtem Halse), welcher mit einem Gummistopfen verschlossen ist. Durch diesen sind die beiden Elektroden geführt (Platinbleche mit angeschweisstem Draht), ferner ein Rohr zum Ableiten der Gase und ein anderes bis auf den Boden, durch welches man kleine Flüssigkeitsproben herausholen kann. Da das entwickelte Chlorknallgas bei Tageslicht sich teilweise wieder zu Salzsäure vereinigt, bei

1) Oettel, Zeitschrift f. Elektrochemie II, 57.

Digitized by Google

Sonnenlicht bekanntlich sogar unter Explosion, so arbeitet man bei Gasbeleuchtung. Die Bestimmung der Stromausbeute kann entweder durch Absorption des Chlors und Titration erfolgen oder nach der gasanalytischen Methode (Versuch 13) unter Einschaltung eines Knallgas-Voltameters.

Man beobachtet folgendes. Bereits bei Stromdichten von 500 Ampère pro Quadratmeter beträgt die Stromausbeute über 90 Proz., sie sinkt erst, wenn ziemlich alle freie Säure zersetzt ist. Allmählich steigt die Spannung bei gleichbleibender Stromstärke. Man entnehme von Zeit zu Zeit der Lösung kleine Proben und konstatiere den Zusammenhang zwischen der Spannung und dem noch vorhandenen Säuregehalt. Hat man Schwefelsäure im Überschuss angewandt, so entweicht gegen Ende mit dem Chlor in steigendem Masse Sauerstoff, und schliesslich wird die Lauge nahezu chlorfrei. Ist dagegen Kochsalz im Überschuss, so hört endlich die Gasentwickelung an der Anode fast gänzlich auf, weil die Lauge neutral wird, es entsteht dann Natriumhypochlorit, und die Reaktion wird gegen Kupfervitriol-Lösung geradezu alkalisch.

Der Versuch ist ein Beispiel dafür, dass man manchmal durch einen kleinen Kunstgriff die Anwendung einer Membran umgehen kann.

Digitized by Google

V. Versuche mit Membran.

15. Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure (oder Natronlauge) mit Membran: Ionenwanderung.

Während bei den Versuchen ohne Membran Konzentrationsänderungen infolge der Ionenwanderung gewöhnlich nicht wahrnehmbar sind, zeigt sich diese Erscheinung ausgeprägt, sobald eine Membran angewandt wird. Je nach der Natur des Prozesses erfolgt eine Anreicherung in der Anodenkammer oder in der Kathodenkammer. Bei allen elektrolytischen Prozessen mit Membran ist diesem Punkte Augenmerk zu schenken. Von wesentlichem Einfluss ist die Beschaffenheit der Membran, da stets Diffusionsvorgänge mit nebenher laufen.

Zwei Batteriegläser mit darin stehenden Thonzellen werden mit verdünnter Schwefelsäure (1:20) gefüllt und als Elektroden Bleicylinder benutzt. Beide Zellen werden so hintereinander geschaltet, dass einmal der äussere im Batterieglas befindliche Cylinder, das andere Mal der in der Thonzelle befindliche die Anode bildet. Man titriert den Säuregehalt vor Beginn des Versuches, lässt dann zwei Stunden lang einen Strom von 2—3 Ampère cirkulieren und titriert dann abermals die Säure in beiden Abteilungen jeder Kombination. Es wird sich finden, dass beide Male in der Anodenabteilung die Säure konzentrierter geworden ist durch Einwanderung des Anions SO_4, gleichgiltig, ob die Stromdichte im einen Falle hoch, im anderen niedrig war.

Der Versuch kann in gleicher Anordnung auch mit verdünnter Natronlauge (5 Proz.) vorgenommen werden unter Anwendung von Nickel- oder Eisenelektroden. In diesem Falle tritt jedoch die Anreicherung in der Kathodenabteilung ein durch Einwanderung von Natrium-Ionen.

16. Kochsalzelektrolyse mit Membran.

Ein cylindrischer Topf aus Schwarzblech, ca. 15 cm weit, 12 cm hoch, dient gleichzeitig als Gefäss und Kathode (Fig. 16). Darin steht eine Thonzelle, welche im oberen Teile entweder glasiert oder

Digitized by Google

mit Paraffin getränkt ist und mit einem gefetteten Gummistopfen oder einem gut paraffinierten und mit Kitt eingedichteten Holzdeckel verschlossen wird. Durch den Stopfen führt man gasdicht eine Anode aus Platinblech mit angeschweisstem Platindraht ein, ferner ein Gasableitungsrohr. Die Füllung beider Gefässe besteht aus 20proz. Kochsalz-Lösung, die durch etwas Soda von Kalk und Magnesia befreit worden ist. Das äussere Gefäss wird im oberen Teile geaicht, damit während des Versuchs Ausbeutebestimmungen vorgenommen werden können. Zu diesem Zwecke setzt man die bereits gefüllte und durchfeuchtete Thonzelle in den leeren Topf, giesst so viel gemessene Lauge ein, bis er dreiviertel voll ist und bezeichnet dann von 50 zu 50 ccm das Volumen mit dicken Bleistiftstrichen an der Thonzelle.

Man lässt nunmehr einen Strom von 3—5 Ampère hindurchgehen und untersucht stündlich gasanalytisch die Zusammensetzung des entweichenden Chlors sowie die Kathodenlauge. Man erhält genügend richtige Werte, wenn man die Gasbürette mit Kochsalz-Lösung füllt, während der Probenahme mit dem Niveaurohre wenig Unterdruck giebt, das Gasquantum, ca. 50 ccm, rasch abliest und hierauf in einer Kugelpipette mit KOH das Chlor, darauf mit der Phosphorpipette den Sauerstoff absorbiert. Ein etwa verbleibender kleiner Gasrest ist Stickstoff, er wird nebst einem Viertel seines Volumens Sauerstoff als »Luft« in Rechnung gesetzt. Aus der Kathodenlauge wird eine Probe von 10 ccm herausgenommen und mit Schwefelsäure und einem Indikator die Alkalität bestimmt; die neutralisierte Probe wird auf 200 ccm verdünnt und davon 20 ccm = 1 ccm ursprüngliche Lauge mit Silbernitrat titriert. Die pro Kubikcentimeter Lauge verbrauchten Mengen Titerflüssigkeit ($H_2SO_4 + AgNO_3$) werden stetig grösser infolge des eingewanderten Natriums. Aus der gefundenen Alkalität und dem Volumen der Kathodenlauge berechnet man die gebildete Menge $NaOH$. Die Stromausbeute an $NaOH$ nimmt ab mit steigender Alkalität der Lauge, gleichzeitig wird in demselben Verhältnis das entwickelte Chlor sauerstoffhaltig. Man beachte die Änderungen in der Ausbeute während der einzelnen Stunden!

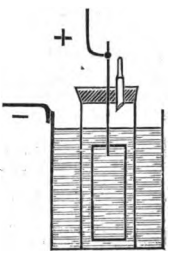


Fig. 16.

Wird durch öfteres Regulieren die Stromstärke während der Versuchsdauer konstant gehalten, so kann der als Grundlage für die Ausbeutebestimmung dienende Stromverbrauch einfach aus der Zeit

Digitized by Google

berechnet werden, andernfalls schaltet man noch ein Kupfer-Voltameter ein, welches stündlich zu wägen ist, oder man benutzt einen Aron'schen Ampèrestunden-Zähler.

Benutzt man Kohle als Anode, so wird dieselbe infolge der Sauerstoff-Entwickelung allmählich angegriffen; der Sauerstoff wird fast quantitativ verbraucht zur Bildung von Kohlensäure und humösen Stoffen, welche die Anodenlauge braun färben. Bei Verwendung von Kohleanoden kann man daher den Prozess nicht gasanalytisch verfolgen! In der Anodenkammer bildet sich etwas Natriumhypochlorit und Natriumchlorat, die Quantität hängt ab von der Alkalität der erzeugten Kathodenlauge, der Temperatur sowie der Porosität der verwendeten Zelle.

Man beobachte die Spannung bei verschiedenen Stromdichten, messe direkt die Zersetzungsspannung Z, berechne aus dieser, der Badspannung V und der Stromstärke i den Widerstand w des Bades nach der Formel $V = Z + i \cdot w$. Ferner berechne man nach den Versuchsergebnissen die Produktion an $NaOH$ pro Pferdekraft-Stunde für Endlaugen mit verschiedener Alkalität.

17. Elektrolyse von Salzsäure mit Membran.

Bei der Elektrolyse der Salzsäure soll zweierlei konstatiert werden: 1. die hohe Stromausbeute an Chlor, welche der theoretischen sehr nahe kommt, 2. die hohe Reinheit des entwickelten Chlors, welches erst sauerstoffhaltig wird, nachdem die Salzsäure in der Anodenkammer bis zu sehr grosser Verdünnung aufgearbeitet worden ist.

a) Bestimmung der Stromausbeute.

In ein kleines Batterieglas wird eine Thonzelle gestellt, welche im oberen Teile paraffiniert ist. Sie ist verschlossen durch einen aus Gips oder Holz hergestellten Deckel, welcher Öffnungen für die Kohleanode sowie zwei Glasröhren besitzt. Sowohl der Deckel als der obere Teil der Kohle ist mit Paraffin getränkt. Als Kathode dient ein die Thonzelle in einigem Abstand umschliessender Cylinder aus Kupferblech mit angenietetem Draht. Der Elektrolyt besteht aus zehnprozentiger Salzsäure. In den Stromkreis wird ein Kupfer-Voltameter eingeschaltet als Zähler. Nachdem der Deckel auf die Thonzelle mit Kitt gut abgedichtet worden ist, beginnt man mit dem Versuch, indem man einige Stunden einen Strom von ca. 2 Ampère durch den Apparat schickt und gleichzeitig mit der Luftpumpe einen Luftstrom durch die Thonzelle saugt, welcher das entwickelte Chlor

Digitized by Google

in zwei mit verdünnter Natronlauge gefüllte Absorptionsflaschen treibt. Während nach Abstellung des Stromes das abgeschiedene Kupfer gewogen wird, setzt man das Durchsaugen von Luft noch fort, um den grössten Teil des in der Salzsäure gelöst enthaltenen Chlors noch aufzufangen. Dann vereinigt man den Inhalt der beiden Absorptionsgefässe und bestimmt in einem aliquoten Teil das Chlor durch Kochen mit überschüssiger Eisenvitriol-Lösung und Schwefelsäure, zurücktitrieren mit $KMnO_4$. (Die direkte jodometrische Bestimmung mit Essigsäure und Jodkalium, Titration mit Thiosulfat, könnte fehlerhaft sein, weil ausser dem unterchlorigsauren Natrium auch chlorsaures Natrium gebildet worden sein kann.) Die in der Thonzelle befindliche chlorhaltige Salzsäure hat man ebenfalls auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und bestimmt auch hierin das freie Chlor. Das Verhältnis des durch die beiden Titrationen ermittelten Chlors zu der aus dem abgeschiedenen Kupfer berechneten Menge ergiebt die Stromausbeute.

Man überzeuge sich, dass die Kohle nicht angegriffen wird. Zum Vergleiche mache man einen Versuch mit verdünnter Schwefelsäure und überzeuge sich, dass in diesem Falle die Kohle durch den entwickelten Sauerstoff ausserordentlich rasch zerstört wird.

b) Untersuchung der Reinheit des Chlors.

Da die völlige Abdichtung der Thonzelle mittels eines Deckels Schwierigkeiten macht, so benutzt man zur gasometrischen Untersuchung des Chlors einen Gummistopfen als Verschluss, ferner muss man eine Platinanode verwenden, weil bei einer Kohleanode der Sauerstoff ganz oder teilweise zur Oxydation verbraucht wird, seine Bestimmung also fehlerhaft ausfallen würde. Der Versuch wird mit 2—4 Ampère durchgeführt, das entwickelte Chlor von Zeit zu Zeit mit der Gasbürette abgesaugt und genau so untersucht, wie es bereits in Versuch 16 angegeben wurde.

18. Bildung von Überschwefelsäure durch Elektrolyse von Schwefelsäure [1]).

Die Bildung von Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$ bietet ein sehr interessantes Beispiel dafür, dass die bei einer Elektrolyse abgeschiedenen Ionen sich zu einem neuen Körper vereinigen können:

1) Vergl. O. Schönherr, Studien über die Bildung von Überschwefelsäure. Inauguraldissertation, Giessen 1895; ferner Zeitschrift für Elektrochemie I, 417, 468; II, 245.

Digitized by Google

zwei Anionen (HSO_4) treten zusammen zu einem Molekül Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$. Infolge von Nebenreaktionen entsteht meist auch etwas Wasserstoff-Superoxyd. Von massgebendem Einfluss sind bei dieser Reaktion: die Konzentration der benutzten Schwefelsäure, die Temperatur und die Stromdichte an der Anode.

Zur Ausführung des Versuches bedient man sich zweckmässig des folgenden Apparates. Eine kleine Thonzelle von ca. 100 ccm Fassung steht in einem Becherglase von solcher Grösse, dass der Ringraum ausserhalb der Thonzelle noch 100 ccm zu fassen vermag. In der Thonzelle bringt man die Kathode unter, die für den vorliegenden Zweck aus einem beliebig geformten Platin- oder Bleiblech bestehen kann. Sie bleibt bei allen Versuchen die gleiche. Als Anoden braucht man a) ein Platinblech von 20 qcm Oberfläche mit angeschweisstem Platindraht; b) einen Platindraht von 2 qcm wirksamer Oberfläche. Den letzteren kann man sich in nachstehender Weise herstellen. Einen Platindraht p (Fig. 17) von 0,5 mm Dicke und 17 cm Länge lötet man mit dem einen Ende an einen dicken Kupferdraht k. 127 mm vom anderen freien Ende bringt man einen Wulst e von sogen. Einschmelzglas auf, schiebt ein Glasrohr g von passender Weite über den Kupferdraht und die Lötstelle l bis an den Glaswulst und bewirkt durch Verschmelzen beider den Abschluss des Rohres. Den herausragenden Platindraht, welcher genau 2 qcm Oberfläche besitzt, biegt man rechtwinkelig ab zu einem Ring, welcher bei den Versuchen die Thonzelle in halber Flüssigkeitshöhe horizontal umfasst.

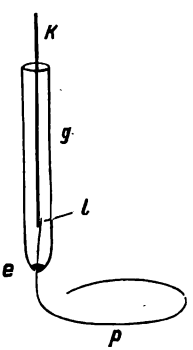


Fig. 17.

I. Einfluss der Konzentration. Man giebt in das Becherglas 100 ccm kalte Schwefelsäure von 1,15 spezifischem Gewicht, stellt die mit der gleichen Säure durchfeuchtete Thonzelle hinein und füllt sie damit soweit an, dass die Flüssigkeit innen und aussen gleich hoch steht. Das Becherglas stellt man zur Kühlung in ein Gefäss mit fliessendem Wasser oder noch besser in Eiswasser. In die Säure des Becherglases hängt man ein Thermometer und notiert von Zeit zu Zeit die Temperatur. Als Anode dient der oben erwähnte Platindraht, welcher an einem Stativ befestigt wird. Man arbeitet mit 2 Ampère eine Stunde lang. Nach einer halben Stunde, sowie am Schlusse des Versuches entnimmt man der Anodensäure Proben von je 5 ccm zur Bestimmung der Überschwefelsäure sowie des Wasserstoff-Superoxyds (Versuch I[a]).

Digitized by Google

Genau in der gleichen Weise verfährt man unter Anwendung einer Schwefelsäure von 1,3 und 1,45 spezifischem Gewichte (Versuch I^b und I^c).

II. Einfluss der Stromdichte. Man elektrolysiert eine Stunde lang mit 2 Ampère je 100 ccm Schwefelsäure von 1,3 spezifischem Gewichte:

a) unter Anwendung des Platinblechs von 20 qcm Oberfläche (Anoden-Stromdichte $D_a = 1000$ Ampère pro Quadratmeter).

b) unter Anwendung des Platindrahtes von 2 qcm Oberfläche ($D_a = 10000$ Ampère).

Verkleinert man die Anodenoberfläche noch mehr, z. B. auf 0,4 qcm, so gelingt es selbst bei bedeutender Steigerung der Spannung nicht mehr, konzentriertere Säure in der Kälte zu elektrolysieren, erst beim allmählichen Erwärmen beginnt der Durchgang des Stromes, und zwar tritt plötzlich von einem gewissen Punkte ab stürmische Zersetzung ein. Der Versuch lässt sich leicht in einem Glasschälchen, also ohne Membran, anstellen. Erklärung siehe l. c.

III. Einfluss der Temperatur. Je 100 ccm Schwefelsäure von 1,3 spezifischem Gewichte werden mit 2 Ampère und der Drahtanode eine Stunde lang elektrolysiert, und zwar stellt man das Becherglas

a) in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz,

b) in Wasser von Zimmertemperatur,

c) in warmes Wasser von 60—70 Grad.

IV. Analyse. Die analytische Untersuchung stützt sich auf folgende Reaktionen:

1. $H_2S_2O_8 + 2\,FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$.
2. $H_2O_2 + 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O$.
3. $5\,H_2O_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2$.
4. $10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$.

Wenn man die übliche Lösung von 3,16 g $KMnO_4$ im Liter anwendet, so entspricht jedes Kubikcentimeter derselben 0,0097 g $H_2S_2O_8$ und 0,0019 g H_2O_2. Die zu untersuchende Probe, je nach dem Gehalt 5—20 ccm, verdünnt man mit Wasser auf 200—300 ccm, setzt eine zur Reduktion mehr wie hinreichende Menge Ferro-Ammonsulfat zu, rührt um, lässt 5—10 Minuten lang ruhig stehen und titriert dann mit Permanganat den Überschuss des Eisens zurück. Das verbrauchte Eisen bezw. die äquivalente Menge

Digitized by Google

Permanganat entspricht der Summe $H_2 S_2 O_8 + H_2 O_2$. Das Stehenlassen ist zur Erlangung richtiger Werte ganz unerlässlich, da die Einwirkung der Überschwefelsäure auf das Eisensalz in der verdünnten Lösung eine merkliche Zeit erfordert, besonders wenn nur ein geringer Überschuss von Eisen angewandt wurde.

Das vorhandene Wasserstoff-Superoxyd ermittelt man in einer besonderen Probe durch direkte Titration mit $KMnO_4$ nach Gleichung 3. Aus der Differenz beider Zahlen ergiebt sich die gebildete Überschwefelsäure.

Digitized by Google

VI. Metallfällungen mit löslichen und unlöslichen Anoden.

19. Kupfer-Raffination.

Die elektrolytische Kupfer-Raffination soll als typisches Beispiel für die Arbeit mit löslichen Anoden und die Fällung eines Metalles aus wässeriger Lösung dienen. Die Hauptbedingungen bei der Metallraffination sind: gute Mischung des Elektrolyten, damit jederzeit genügend viel von dem niederzuschlagenden Metalle in der Umgebung der Kathode ist, und Wahl der richtigen Stromdichte, um die gewünschte Beschaffenheit des Niederschlages zu erzielen. Je höher die Stromdichte ist, um so reicher muss die Lauge sein, um so besser muss man sie cirkulieren lassen oder mischen, wenn nicht gleichzeitig Verunreinigungen mit niedergeschlagen werden sollen. Ein Teil der Verunreinigungen bleibt auf den Anoden als lockerer Überzug, »Anodenschlamm«, sitzen und fällt allmählich zu Boden, ein anderer Teil geht in Lösung und reichert sich nach und nach im Bade an. Die Laugenbewegung darf nicht so lebhaft sein, dass der Anodenschlamm abgespült oder aufgerührt wird, er würde sich sonst mechanisch dem reinen Niederschlage beimengen. Durch die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten sucht man die Thätigkeit des Stromes zu unterstützen; so wählt man schwefelsaure Laugen, wenn man die Lösung von Blei verhindern will, hält sie beim Kupfer sauer, um die gleichzeitige Fällung von Eisen und Nickel zu verhindern u. s. w.

Versuche über Abscheidung von Metallen aus wässerigen Lösungen führe man nicht in zu kleinem Massstabe aus, man nehme mindestens 1 qdm Kathodenfläche, sonst fällt der Niederschlag nicht gleichmässig aus, sondern zeigt an den Rändern wesentlich anderes Gefüge als in der Mitte der Fläche. Als Gefässe eignen sich besonders Glaströge, doch kann man im Notfalle auch Batteriegläser oder paraffinierte Pappkästen verwenden. Zum Mischen der Lösung bedient man sich eines kleinen Rührwerkes, oder man leitet einen

Digitized by Google

Strom Wasserstoff ein, jedoch mit der Vorsicht, den Anodenschlamm nicht aufzurühren.

Um den Einfluss der Laugenbewegung zu erkennen, hänge man zwei Kupferbleche in ein Becherglas mit angesäuerter Kupfervitriol-Lösung und lasse über Nacht einen Strom von etwa 0,5 Ampère durchgehen, ohne die Lösung zu bewegen.

Zum regulären Versuche benutzt man eine Lösung von 150 Kupfervitriol + 50 Schwefelsäure in 1000 Wasser, als Anoden zwei dicke Kupferbleche (am besten allerdings möglichst unreines Rohkupfer), welche nicht ganz auf den Boden des Troges reichen. Ein als Kathode dienendes Kupferblech hängt dazwischen, der Abstand beträgt beiderseits etwa 30 mm. Unter Bewegung der Flüssigkeit arbeitet man längere Zeit, mindestens 24 Stunden, mit Stromdichten von 50—200 Ampère pro Quadratmeter, notiert dabei die Spannungen, beobachtet die Beschaffenheit des Niederschlages und macht eine Ausbeutebestimmung. Ist das verwendete Anodenmaterial nicht unrein genug, so fügt man der Lauge absichtlich gewisse Verunreinigungen zu: *Fe, Ni, As, Sb*, und beobachtet, wie viel man von den einzelnen Stoffen zusetzen kann, bis bei der benutzten Stromdichte und Cirkulation der Niederschlag unrein wird. Besonders lehrreich und augenfällig ist das Verhalten des Arsens.

Man untersuche den Anodenschlamm auf die darin angereicherten Edelmetalle und versuche, eine unbrauchbar gewordene Lauge auf einfache Weise wieder zu regenerieren. Im Anschluss an die gemachten Beobachtungen entwerfe man eine Einrichtung zur täglichen Produktion von 500 kg Elektrolytkupfer: Welche Grösse der Bäder ergiebt sich aus der beobachteten günstigsten Stromdichte? Wie viele Bäder braucht man? Welche Abmessungen der Dynamomaschine wählt man? Wie gross ist der Kraftbedarf? Wie viel Lauge braucht man in den Bädern? Nach welcher Zeit wird dieselbe bei gegebener Zusammensetzung der Anode unbrauchbar, und wie viel Kupfer ist während dieser Zeit in der Anlage durchgesetzt worden?

20. Kupferfällung mit unlöslichen Anoden [1]).

In schwefelsauren Laugen kann man vielfach Bleiblech als Anode verwenden. Es überzieht sich unter Sauerstoffentwickelung mit einer Schicht PbO_2, welche nur sehr langsam abblättert. Vorausgesetzt ist, dass die Lauge weder Chlor noch Salpetersäure enthält.

1) Oettel, Anleitung S. 109.

Digitized by Google

In der vorliegenden Aufgabe soll dieses Verhalten beobachtet werden und gleichzeitig studiert, wie die elektrolytische Trennung zweier Metalle von der Stromdichte abhängig ist. Für jedes Mischungsverhältnis existiert — die übrigen Umstände als gleich angenommen — eine Stromdichte, unterhalb deren eine glatte Trennung möglich ist, bei deren Überschreiten aber beide Metalle gleichzeitig ausfallen.

Man löst 150 g Kupfervitriol unter Zusatz von 50 g Schwefelsäure auf 1 Liter, erwärmt die Lösung mit überschüssigem zerriebenen Arsenik, filtriert nach dem Erkalten und elektrolysiert diese Flüssigkeit in einem Glastrog mit zwei Bleiblechen als Anoden und einem dazwischen hängenden Kupferblech als Kathode. Oberfläche 1—2 qdm, Elektrodenabstand ca. 20 mm. Die Flüssigkeit wird durch ein Rührwerk oder eingeblasene Luft stets gut gemischt. Man arbeitet zunächst mit einer Stromdichte von 150 Ampère pro Quadratmeter, notiert die Spannung und passt den Zeitpunkt ab, wenn der rote Kupferniederschlag anfängt von mitgefälltem Arsen grau zu werden. Man bestimmt den Kupfer- und Arsengehalt der Lauge bei diesem Stadium und setzt dann den Versuch mit einem neuen Kupferblech von gleicher Grösse fort, aber bei geringerer Stromdichte, etwa 100 Ampère. Jetzt herrscht eine niedrigere Badspannung. Eine Zeit lang fällt das Kupfer wieder gut aus, alsdann zeigt sich abermals der Anflug von Arsen. Man bestimmt wiederum den Kupfergehalt der Lauge (der Arsengehalt wird sich nicht verändert haben) und setzt den Versuch ein drittes oder auch viertes Mal fort mit immer geringeren Stromdichten. Schliesslich stellt man die Resultate in einer Tabelle zusammen, wie weit man die Lauge bei den einzelnen Stromdichten entkupfern kann, ohne dass gleichzeitig Arsen mit ausfällt, und welche Badspannungen dabei herrschen.

Lehrreich ist es, nach den gewonnenen Ergebnissen einmal eine grössere Quantität Lauge, vielleicht 1 Liter, ohne Unterbrechung des Prozesses so zu elektrolysieren, dass auch wirklich arsenfreies Kupfer erzielt wird. Zu diesem Zwecke fertigt man sich in Probiergläsern eine Anzahl Lösungen an mit verschiedenen Kupfergehalten zur kolorimetrischen Gehaltsbestimmung der Versuchslauge und reduziert die Stromstärke jedesmal, wenn diese kolorimetrische Prüfung ergiebt, dass nach den Zahlen der Tabelle der gefährliche Punkt nahe ist. Das erhaltene Elektrolytkupfer untersucht man in folgender Weise auf kleine Mengen Arsen: 5 g Kupfer werden in 10 ccm Salpetersäure 1,2 spezifischen Gewichts gelöst, die salpetrige Säure verkocht, auf 50 ccm verdünnt, 10 g Ammonnitrat sowie etwas Kalium-

Digitized by Google

bichromat zugefügt, abermals zum Sieden erhitzt und 10 ccm einer schwach ammoniakalischen Lösung von molybdänsaurem Ammon zugefügt. Den nach 5 Minuten langem Kochen erhaltenen gelben Niederschlag filtriert man ab, wäscht ihn mit einer 10proz., schwach salpetersauren Lösung von Ammonnitrat aus, löst ihn in etwas verdünntem Ammoniak und fügt nach dem Filtrieren Magnesialösung zu. Das Volumen beträgt etwa 20—30 ccm. Hat sich nach 1 Stunde trotz Reiben der Wandung mit dem Glasstab kein krystallinischer weisser Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia abgesetzt, so beträgt der Arsengehalt des erzeugten Kupfers weniger als 0,01 Proz. Hat der Niederschlag nicht das charakteristische Aussehen, so betrachtet man ihn unter dem Mikroskop: er muss aus feinen Nadeln bestehen, die oft sternförmig gekreuzt sind.

Digitized by Google

VII. Einführung von Hilfsreaktionen.

21. Versuch über den Siemens'schen Prozess zur Kupfergewinnung.

Dieser Prozess beruht darauf, dass durch ein mit Membran versehenes Bad eine Lösung geschickt wird, welche $2\,FeSO_4 + CuSO_4$ nebst überschüssiger Schwefelsäure enthält. Die Lauge wird der Kathode zugeführt, hier möglichst entkupfert und dann nach der Anode geleitet, wo das aus dem $CuSO_4$ abgeschiedene Anion SO_4 sich mit dem Ferrosulfat zu Ferrisulfat vereinigt. Letzteres wird dann ausserhalb des Bades mit Cu oder Cu_2S zusammengebracht, wobei sich das Cu auflöst unter Rückbildung von $FeSO_4$ und $CuSO_4$. (S. a. Oettel, Anleitung S. 77.)

Zu dem Versuche benutzt man ein unten tubuliertes Batterieglas, in welches eine Thonzelle gestellt wird. In letzterer steht als Kathode ein Kupfercylinder, aussen im Batterieglas befinden sich als Anoden einige Kohleplatten, die in der Nähe der Klemmschrauben paraffiniert sind. Die Lösung, bestehend aus 200 g Eisenvitriol + 80 g Kupfervitriol + 60 g Schwefelsäure in 1000 Wasser, wird der Thonzelle durch ein Trichterrohr am Boden konstant zugeführt, läuft über den Rand in das Batterieglas und wird hier durch den Tubus und ein bewegliches Niveaurohr in gleichem Masse abgeführt. Die zufliessende Lauge sieht blau aus, die abfliessende soll grün sein und wird regeneriert, indem man sie durch Cementkupfer filtriert. Die Beschaffenheit der Lauge wird während der Versuchsdauer durch Titration mit $KMnO_4$ verfolgt.

Es ist zu beobachten:

1. Die Badspannung bei verschiedenen Stromdichten.
2. Das Ansteigen der Badspannung bezw. Fallen der Stromstärke bei ungenügender Laugencirkulation.
3. Die Stromausbeute an metallischem Kupfer. Während dieser Bestimmung wird ein Kupfer-Voltameter mit eingeschaltet als Stromzähler.

Digitized by Google

4. Es ist der Zufluss so zu regulieren, dass in der abfliessenden Lauge möglichst viel Ferrisulfat, mithin möglichst wenig Kupfer ist.
5. Man überzeuge sich, dass bei Verwendung von Bleianoden statt Kohleanoden die Reaktion wesentlich so verläuft, dass Sauerstoff-Entwickelung auftritt ohne wesentliche Bildung von Ferrisalz; dabei ist gleichzeitig bei ungeänderter Stromstärke die Spannung viel höher, weil die spannungsmindernde Hilfsreaktion fehlt.
6. Man ermittele die Zersetzungsspannung bei Verwendung a) von Kohleanoden, b) von Bleianoden, indem man nach längerer Versuchsdauer den Strom unterbricht und dafür rasch ein Voltmeter mit hohem Widerstande und guter Dämpfung anlegt. Am besten erfolgt diese Umschaltung mittels einer Wippe. Brauchbar sind hierzu besonders Weston-Voltmeter oder Galvanometer mit hohem Vorschaltwiderstande und Kupferdämpfung oder Öldämpfung.
7. Wenn man den Versuch ohne Membran im Becherglase vornimmt, so beobachtet man, dass an der Kathode die kupferarm und dadurch spezifisch leichter gewordene Flüssigkeit aufsteigt, während sie an der Anode in schweren Schichten herabfliesst und eine grün gefärbte Bodenschicht bildet. Man versuche hierauf eine Ausführungsweise zu gründen ohne Membran[1]).

Ein analoger Versuch lässt sich mit einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür in Kochsalzlösung durchführen (Höpfner-Prozess). In der Kathodenkammer wird die Hälfte des Kupferchlorürs zu Metall reduziert, in der Anodenkammer wird die andere Hälfte zu Chlorid oxydiert. Man beachte, dass hier das Kupfer einwertig wirkt, also die doppelt so grosse Menge wie aus Sulfatlösungen erhalten wird.

1) Vergl. Coehn, Zeitschrift f. Elektrochemie II, 29.

Digitized by Google

VIII. Versuche mit feurig-flüssigen Elektrolyten.

22. Darstellung von Magnesium [1]).

A. Rohmaterial. Man schmilzt in einem Graphittiegel unter öfterem Nachsetzen künstlichen Carnallit $KMgCl_3$, 6 *aq* (von Stassfurt zu beziehen) bei möglichst niederer Temperatur. Das Salz schmilzt zuerst in seinem Krystallwasser, dann entweicht dieses unter Aufschäumen, schliesslich wird die Masse wieder ruhiger und gerät in feurigen Fluss. In der ersten Periode muss man den Salzkuchen mit einem Holze öfter niederstossen, um ein Überschäumen zu vermeiden. Sobald die Schmelze schwach rotglühend wird, rührt man mittels eines Stückes Bogenlichtkohle eine Kleinigkeit Sägespäne ein, um das vorhandene Magnesiumsulfat zu zerstören. Unter Hervorbrechen von Kohlenoxydflammen vollzieht sich die Reaktion

$$MgSO_4 + C = MgO + SO_2 + CO.$$

Sobald eine kleine Probe der Schmelze nur noch Spuren von Schwefelsäure aufweist, ist die Operation beendet. Man unterbricht das Rühren, damit sich die abgeschiedene Magnesia am Boden des Tiegels absetzen kann und giesst die Schmelze vorsichtig vom Bodensatz ab in eine Eisenform. Sie zerspringt hier beim Erkalten in Stücke und wird sofort in gut verschliessbare Büchsen gebracht.

B. Elektrolyse. Wie der Verfasser gezeigt hat (l. c.) erhält man nur dann günstige Resultate, wenn die Einwirkung feuchter Gase auf die Schmelze möglichst vermieden wird und die Schmelze selbst möglichst frei von Sulfaten und Magnesium-Oxychlorid ist. Sehr förderlich wirkt ein geringer Zusatz von Flussspat, welcher das feine Häutchen von Magnesia, welches manchmal den Metallkugeln anhaftet, auflöst und dadurch die Vereinigung derselben zu grösseren Metallmassen begünstigt.

Die Versuchseinrichtung zeigt Fig. 18.

1) Oettel, Zeitschrift f. Elektrochemie II, 394.

Digitized by Google

Ein grösserer Porzellantiegel ist durch einen aus Asbestpappe zusammengebogenen Cylinder, welcher mit einer Drahtligatur befestigt wird, verlängert, um die Flammengase vom Innern abzuhalten. In die Mitte des Tiegels ist eine Scheidewand aus Asbestpappe eingesetzt, welche im unteren Teile siebartig durchlöchert ist; oben, in der Nähe des Niveaus der Schmelze, ist sie voll, damit das Chlor, welches sich an der Oberfläche der Anodenkammer ausbreitet und einen dünnen Schaum verursacht, nicht in die Kathodenkammer herüberdringen kann. Als Kathode benutzt man einen Streifen blank gefeilten Eisenbleches von ca. 10 mm Breite, als Anode ein Stück sogen. »Dochtkohle«, aus welcher man auf einige Centimeter die Graphitfüllung herausbohrt, um in die so entstandene Höhlung den kupfernen Zuleitungsdraht einzuschieben. Man arbeitet mit 3—10 Ampère bei schwacher Rotglut, wenig über dem Schmelzpunkt des Magnesiums. Nach beendigtem Versuche zieht man die Scheidewand heraus, giebt eine Messerspitze Flussspat in den Tiegel und rührt den Inhalt mit dem als Kathode benutzten Blech um. Hierbei vereinigt sich sämtliches abgeschiedene Magnesium zu wenigen grösseren Kugeln. So lange die Temperatur der Schmelze mässige Rotglut nicht überschreitet, kann man den Inhalt unbedenklich in eine Form ausgiessen, ohne Entzündung des Magnesiums befürchten zu müssen.

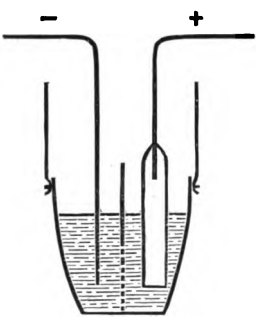


Fig. 18.

Man berechne aus der Badspannung und der Stromausbeute den Kraftaufwand zur täglichen Gewinnung von 20 kg Magnesium.

23. Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei.

Der Apparat ist ganz der gleiche, wie er bei Magnesium beschrieben wurde, nur braucht die eingeschobene Scheidewand nicht bis auf den Boden zu gehen, sondern es genügt, wenn sie 1 cm tief eintaucht, um die Ausbreitung des Chlorschaumes bis zur Kathode zu verhüten. Das Blei tropft auf den Boden des Tiegels und sammelt sich dort als Regulus an. Nach beendigtem Versuch giesst man den Inhalt des Tiegels in eine konische Form und kann nach dem Erstarren das Blei leicht absondern und zur Wägung bringen.

Man beobachte die zu verschiedenen Stromdichten gehörigen Spannungen, bestimme die Stromausbeute und berechne den Kraftbedarf sowie die Anzahl der Bäder für eine tägliche Produktion von

Digitized by Google

1000 kg Blei unter der Annahme, dass in jedes Bad 500 Ampère geleitet werden sollen.

(Eine instruktive Arbeit über feurig-flüssige Elektrolyse siehe Lorenz, Zeitschrift f. Elektrochemie II, 318.)

24. Elektrolytische Gewinnung von Legierungen.

Bringt man bei der elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen auf den Boden des Schmelzgefässes, welches den Elektrolyten enthält, eine Schicht geschmolzenes Schwermetall und verbindet dieses während der Elektrolyse mit dem negativen Pol der Stromquelle, so erhält man direkt Legierungen. So wurde in Neuhausen früher Aluminiumbronze hergestellt, indem man eine unter geschmolzener Thonerde befindliche Schicht Kupfer als Kathode benutzte und eine Kohleanode eintauchte. Nach dem gleichen Prinzip gewinnt man gegenwärtig Blei-Natrium, indem man geschmolzenes Blei als Kathode, geschmolzenes Ätznatron oder Kochsalz als Elektrolyt benutzt.

Als Laboratoriumsversuch empfiehlt sich die Darstellung von *Sn — Mg*. In einem Porzellantiegel mit Asbestaufsatz schmilzt man Carnallit unter Zusatz von etwas Flussspat ein, giebt in den Tiegel 10 g Zinn und taucht hierein einen starken Eisendraht, der so durch ein Glasrohr gesteckt ist, dass nur die Spitze 5 mm herausragt. So giebt er genügend Kontakt mit dem geschmolzenen Zinn und ist im übrigen isolirt. Als Anode benutzt man ein Stück Kohle. Für diese sowie für den Carnallit gilt das S. 41 Gesagte. Eine Scheidewand ist nicht nötig.

Ist der Carnallit nicht ganz frei von Sulfaten, so ist die erhaltene Legierung schwefelhaltig, ausserdem enthält sie gewöhnlich etwas Silicium, welches aus der Tiegelwandung unter Braunfärbung derselben reduziert wird. Man analysiere die erhaltene spröde Legierung.

Digitized by Google

IX. Versuche mit doppelpoligen Elektroden.

25. Kupferabscheidung mit doppelpoligen Elektroden.

Bringt man zwischen beide Elektroden während des Stromdurchganges ein isoliertes Metallblech, so wird dieses ebenfalls zu einer Elektrode, und zwar einer doppelpoligen: die der Kathode gegenüber liegende Seite wirkt als Anode, die der Anode gegenüberliegende Seite als Kathode. Die Kombination wirkt mithin wie zwei hintereinander geschaltete Zellen. Die Erscheinung beschränkt sich nicht auf die Anwendung einer einzigen Zwischenplatte, es können

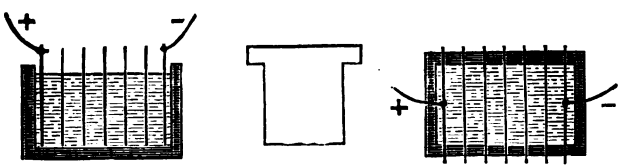


Fig. 19.

deren sogar sehr viele sein, wenn nur an den Endelektroden eine genügend hohe Spannung herrscht. Füllen die Elektroden sämtlich den Querschnitt des Troges völlig aus, so geht der gesamte Strom durch die Zwischenplatten, erfüllen sie den Querschnitt des Troges jedoch nur teilweise, so weichen namhafte Anteile des Stromes den Mittelplatten aus und pflanzen sich lediglich durch die Flüssigkeit fort. Hat man n Zwischenplatten, also $n + 2$ Elektroden, so wirkt die Kombination wie $n + 1$ hintereinander geschaltete Zellen; herrscht dabei die Stromstärke i, so entspricht die elektrochemische Gesamtwirkung nur dann $(n + 1)\, i$, wenn die Zwischenplatten den Trog in $n + 1$ völlig wasserdichte Kammern zerlegen; sind die Zwischenplatten nur eingehängt, so ist die Gesamtwirkung eine geringere. Der Vorteil der Anordnung besteht in der geringen Anzahl von Kontakten pro Zelle, sie wird bereits verschiedentlich im grossen angewandt. (Verf. hat für diese neue Schaltungsweise den Namen »Kammerschaltung« vorgeschlagen.)

Digitized by Google

Am einfachsten lassen sich die Verhältnisse mit Kupferelektroden zeigen (Fig. 19). In einen rechtwinkeligen Glastrog von wenigstens 5×10 cm lichtem Querschnitt hängt man eine Anzahl Kupferbleche ein, welche den Querschnitt ziemlich ausfüllen und je 2 cm voneinander entfernt sind. Als Füllung dient eine Kupfervitriol-Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure, die Anordnung hat also Ähnlichkeit mit einem Kupfer-Voltameter. Man bemisst die Stromstärke so, dass eine Stromdichte von ca. 1 Ampère pro Quadratdecimeter herrscht und sorgt für gute Mischung des Elektrolyts. Die einzelnen Elektroden sind numeriert und gewogen. Man beobachte folgendes:

1. Die Mittelelektroden sind doppelpolig, d. h. auf der einen Seite schlägt sich Kupfer nieder als heller krystallinischer Überzug, auf der anderen Seite löst sich Kupfer auf, wodurch diese rauh und missfarbig wird und sich mit Anodenschlamm überzieht.
2. Die Gesamtspannung des Bades addiert sich aus den Einzelspannungen zwischen den einzelnen Elektroden.
3. Die positive Endplatte wird stetig leichter, die negative Endplatte stetig schwerer, die Mittelplatten verändern ihr Gewicht fast gar nicht, indem sich Auflösung und Niederschlag annähernd das Gleichgewicht halten.
4. Hat man die Zwischenplatten zu Anfang auf der Kathodenseite mit einer äusserst minimalen Fettschicht überzogen oder mit Graphit abgerieben, so kann man nach längerer Versuchsdauer das niedergeschlagene Kupfer geradezu als Blech abziehen und so die auf den einzelnen Zwischenplatten niedergeschlagenen Kupfermengen direkt wägen.
5. Man überzeuge sich nach 4., dass die auf den Zwischenplatten niedergeschlagene Kupfermenge stark abnimmt, wenn die Zwischenplatten den Querschnitt des Troges nur teilweise ausfüllen.
6. Man ersetze eine von den Zwischenplatten durch ein Bleiblech. Es zeigt sich hier sehr schön, dass der Strom der Zwischenplatte auszuweichen sucht, denn der Kupferniederschlag auf der einen Seite des Bleiblechs erstreckt sich nicht bis zum Rande. Man messe die Spannung bis zur Nachbarelektrode, sie ist wesentlich höher als bei den übrigen, weil das Blei als unlösliche Anode mit Sauerstoffentwickelung arbeitet.

Digitized by Google

26. Kochsalz-Elektrolyse mit Quecksilber-Kathode.

Die Elektrolyse von Kochsalz-Lösung mit Quecksilber nach dem Castner'schen Verfahren ist zur Zeit das wichtigste Beispiel für die Arbeit mit doppelpoligen Elektroden. Das Quecksilber dient an einer Stelle als Kathode, nimmt hier Natrium auf, cirkuliert nach der Anodenkammer des Gefässes und dient dort als Anode, wobei es das aufgenommene Natrium unter Bildung von Ätznatron wieder abgiebt. Wesentlich ist eine rasche Cirkulation des Quecksilbers, sonst reichert sich zu viel Natrium an, und es krystallisiert dann Natriumamalgam als krümliche Masse aus.

Den Versuch führt man in einer flachen Glasschale (Fig. 20) mit möglichst ebenem Boden aus, in welche man eine Schicht Quecksilber hineingiesst, etwa 5—7 mm hoch. Eine die Platinanode *A* sowie ein Gasableitungsrohr tragende Glocke wird so eingehängt, dass sie wenig, aber sicher, in das Quecksilber eintaucht. Als Kathode dient eine Eisenspirale *K*. Ein rotierender Eisendraht *D*, welcher mit seinem horizontal abgebogenen Ende unter das Quecksilber reicht, bewirkt die Cirkulation des letzteren durch Rotation der ganzen Masse. In die Glocke giesst man gesättigte Kochsalz-Lösung, aussen in die Schale eine gemessene Menge verdünnter Natronlauge von bekanntem Gehalt, welche während der Elektrolyse stärker wird. Man arbeitet mit 3—5 Ampère. Zu Anfang bewirkt man eine Zeitlang zwischen der Kathode und dem Quecksilber Kurzschluss, um im Quecksilber eine gewisse Menge Natrium anzuhäufen, darauf entfernt man diesen und arbeitet einige Stunden hindurch.

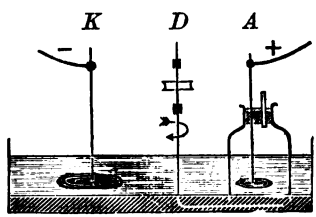


Fig. 20.

Es ist die Spannung zu bestimmen zwischen den Endelektroden sowie zwischen dem Quecksilber und jeder derselben, die Stromausbeute und die Reinheit des entwickelten Chlors. Ferner stelle man sich auf einfache Weise elektrolytisch etwas Natriumamalgam her und konstatiere die relative Beständigkeit gegen reines Wasser. Das Amalgam giebt das Natrium nur sehr langsam vollständig an Wasser ab, rasch dagegen, wenn es mit verdünnter Säure zusammenkommt oder durch Elektrolyse Hydroxyl-Ionen an seiner Oberfläche abgeschieden werden.

Digitized by Google

X. Organische Elektrolysen.

(Von Herrn Prof. Dr. K. Elbs.)

27. Elektrolyse von essigsaurem Natrium.

Bei konzentrierten Lösungen, niedriger Temperatur und hoher Stromdichte an der Anode verläuft die Elektrolyse des Natriumacetates in der Hauptsache nach folgenden Gleichungen:

1. $CH_3 \cdot COONa = \overset{+}{Na} + CH_3 \cdot \overset{-}{COO}$.
2. An der Kathode: $2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2$.
   An der Anode: $2\,CH_3 \cdot COO = CH_3 \cdot CH_3 + 2\,CO_2$.

Die Stromausbeute an Äthan beträgt über 90 Proz., an Kohlensäure nahezu 100 Proz. der Theorie. Das Äthan ist nach Absorption der Kohlensäure nur mit Spuren von Äthylen und Sauerstoff verunreinigt.

In einem Becherglase steht als Kathode ein Cylinder aus Nickeldrahtnetz; dieser umschliesst eine Thonzelle mit einer kleinen Platindraht-Spirale als Anode; in das obere Viertel der Thonzelle ist ein lose passendes Glasrohr mit Gips eingekittet und mit einem Stöpsel verschlossen, durch welchen die Stromleitung für die Anode und ein Gas-Ableitungsrohr führen; das Gas durchstreicht erst einen Geissler-schen Kaliapparat zum Auffangen und Wägen der Kohlensäure und wird dann über Wasser aufgefangen. Als Anoden- und Kathodenflüssigkeit dient eine in der Kälte nahezu gesättigte wässerige Lösung von Natriumacetat, welche mit einigen Kubikcentimetern Eisessig angesäuert ist. Die Stromdichte an der Anode soll mindestens 100 bis 120 Ampère auf 1 qdm betragen, und durch Kühlung mit Eiswasser muss ein Ansteigen der Temperatur über 20 Grad im Innern des Bades verhindert werden.

Beabsichtigt man Wasserstoff und Äthan gemischt aufzufangen, so kann die Thonzelle wegfallen; als Gefäss verwendet man ein weithalsiges Glas, durch dessen Stöpsel die Stromleitungen für Anode und Kathode, sowie ein Gasleitungsrohr führen; die Kühlung erfolgt

Digitized by Google

wirksamer, und der innere Widerstand des Apparates ist geringer Übrigens lassen sich auch ohne eine Thonzelle die Gase von der Anode und der Kathode durch geeignete Vorrichtungen getrennt auffangen.

28. Reduktion von Nitrobenzol zu Azobenzol.

In alkalischer Lösung erfolgt die Reduktion des Nitrobenzols im Sinne der Gleichung

$$2\,C_6H_5NO_2 + 8\,H = C_6H_5N{=}NC_6H_5 + 4\,H_2O.$$

Die Umsetzung lässt sich jedoch nicht so durchführen, dass Azobenzol als einziges Reduktionsprodukt auftritt, sondern während teilweise die Reduktion erst bis zum Azoxybenzol gediehen ist, hat sich zum Teil schon Hydrazobenzol gebildet:

$$2\,C_6H_5NO_2 + 6\,H = C_6H_5\overset{\diagup\,O\,\diagdown}{N} - \overset{\diagup\,O\,\diagdown}{N}C_6H_5 + 3\,H_2O.$$

$$2\,C_6H_5NO_2 + 10\,H = C_6H_5NH - NHC_6H_5 + 4\,H_2O.$$

Eine Lösung von 25 g Nitrobenzol in 350 ccm Alkohol wird mit einer Natronlauge aus 40 g Ätznatron und 50 g Wasser gemischt und in ein hohes Becherglas eingegossen, welches davon nur zu $^1/_3$ gefüllt wird; in die Lösung wird eine Thonzelle gesetzt, welche 20—30proz. wässerige Natronlauge als Anodenflüssigkeit enthält. Die Thonzelle muss gründlich mit Natronlauge durchfeuchtet sein, bevor man sie in die Nitrobenzol-Lösung eintaucht, sonst verstopfen sich ihre Poren durch eingelagertes Nitrobenzol. An Stelle der Thonzelle kann auch ein Sack aus möglichst dickem und dichtem Baumwollstoff dienen, dessen Maschen durch mehrtägiges Einweichen in verdünnte Natronlauge verquollen sind; solches Baumwollgewebe ist widerstandsfähiger gegen alkalische Flüssigkeiten als die gewöhnlichen Thonzellen. Kathode und Anode bestehen aus Cylindern von Nickeldrahtnetz. Werden die Lösungen warm eingefüllt, so werden sie bei Verwendung stärkerer Ströme schon durch die Stromwärme auf der zur Reaktion günstigen Temperatur — Siedepunkt des Alkohols — erhalten; der nicht von Flüssigkeit bespülte obere Teil des hohen Becherglases wirkt während des Versuches als Kühler, so dass nur wenig Alkohol verdampft, welchen man ab und zu wieder ersetzt. Die Stromdichte an der Kathode darf 1,5—2 Ampère auf 1 qdm betragen, ohne dass eine nennenswerte Wasserstoff-Entwickelung auftritt. (Die wirksame Oberfläche des Drahtnetzes wird mit genügender Genauigkeit angenommen als gleich der beiderseitigen Oberfläche eines Bleches gleicher Grösse.) Wenn etwas mehr als die berechnete

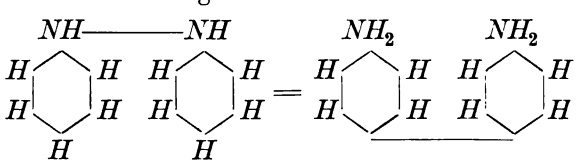
Digitized by Google

Menge Strom durch das Bad geschickt ist, so beginnt die aus Gelb durch Orange braunrot gewordene Kathodenflüssigkeit sich wieder aufzuhellen und gelbrot zu werden, worauf man den Strom unterbricht. Die Lösung enthält jetzt hauptsächlich Azobenzol, kein Nitrobenzol, sehr wenig Azoxybenzol und nicht allzuviel Hydrazobenzol; sie wird noch heiss in einen Erlenmayer-Kolben gegossen und einige Stunden lang der Wirkung eines langsam durchgesaugten Luftstromes ausgesetzt, wodurch das Hydrazobenzol sich zu Azobenzol oxydiert: $C_6H_5NH-NHC_6H_5 + O = C_6H_5N=NC_6H_5 + H_2O$. Die Hauptmenge des Azobenzols krystallisiert und kann nahezu chemisch rein abfiltriert werden, der Rest wird durch Wasserzusatz ausgefällt oder mit Wasserdampf abgetrieben; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Petroläther ist die Substanz rein. Die Ausbeute, auf Strombedarf berechnet, beträgt 80—90 Proz., auf Nitrobenzol berechnet über 90 Proz. der Theorie.

29. Darstellung von Hydrazobenzol bezw. Benzidin aus Nitrobenzol.

Man verfährt ganz wie bei der Reduktion des Nitrobenzols zu Azobenzol, nur unterbricht man den Strom nicht, wenn die Kathodenflüssigkeit heller zu werden beginnt, sondern reduziert noch etwa 1 Stunde lang weiter, während man den Strom allmählich abschwächt, um durch Verminderung der Stromdichte die nutzlose Entwickelung freien Wasserstoffs einzuschränken. Die heisse Kathodenflüssigkeit wird in einen Erlenmayer-Kolben gegeben, mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt, zugestöpselt und der Krystallisation überlassen; aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation wird ein Teil des Alkohols abdestilliert, worauf abermals Hydrazobenzol beim Abkühlen auskrystallisiert, diesmal freilich verunreinigt durch mehr oder weniger Azobenzol. Die Stromausbeute beträgt 60—70 Proz. und ebensoviel die auf Nitrobenzol berechnete Ausbeute.

Will man die Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin bewirken nach der Gleichung:



so säuert man die Kathodenflüssigkeit mit gewöhnlicher Salzsäure stark an, kocht auf und fällt durch Zusatz einer gesättigten Glaubersalz-Lösung das Benzidin in Form von Benzidinsulfat aus; nach

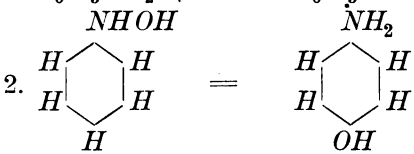
Digitized by Google

mehrstündigem Stehen wird das Sulfat abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gedeckt und ist nun nahezu rein; die Ausbeute erreicht über 60 Proz. der auf Nitrobenzol berechneten Menge.

30. Reduktion von Nitrobenzol zu p-Amidophenol.

Die Umwandlung des Nitrobenzols in p-Amidophenol erfolgt in zwei Abschnitten; erst bildet sich Phenyl-Hydroxylamin, welches dann durch die Schwefelsäure in das Sulfat des p-Amidophenols umgelagert wird:

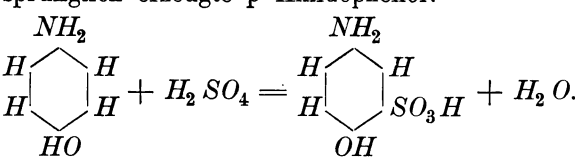
1. $C_6H_5NO_2 + 4\,H = C_6H_5NH \cdot OH + H_2O.$

2. 

Am besten verwendet man Anode und Kathode aus Platin; als Anodenflüssigkeit dient gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure, als Kathodenflüssigkeit eine Lösung von 20 g Nitrobenzol in 150 g reiner konzentrierter Schwefelsäure, versetzt mit wenigen Tropfen Wasser, als Diaphragma eine mit Schwefelsäure gründlich durchfeuchtete Thonzelle. Die Stromdichte an der Kathode darf 6 Ampère auf 1 qdm erreichen; Erwärmung auf 60—90 Grad und zeitweiliges Rühren der Kathodenflüssigkeit begünstigt die Reduktion. Es ist etwa doppelt so viel Strom zuzuführen, als die Theorie verlangt. Der tiefblaue Inhalt der Thonzelle wird noch heiss in ein Becherglas ausgegossen und erstarrt an einem kühlen Orte zu einem Krystallbrei von rohem p-Amidophenol-Sulfat, welcher an der Saugpumpe über Asbest abfiltriert, auf Thonplatten getrocknet und allenfalls aus verdünntem heissen Alkohol umkrystallisiert wird. Auf Nitrobenzol berechnet schwanken die Ausbeuten zwischen 20—50 Proz. der Theorie; als hauptsächlichste Nebenprodukte treten auf: Farbstoffe, Anilinsulfat und p-Amidophenolsulfonsäure. Das Anilin entsteht durch völlige Reduktion des Nitrobenzols:

$$C_6H_5NO_2 + 6\,H = C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O,$$

die p-Amidophenolsulfonsäure durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das ursprünglich erzeugte p-Amidophenol:

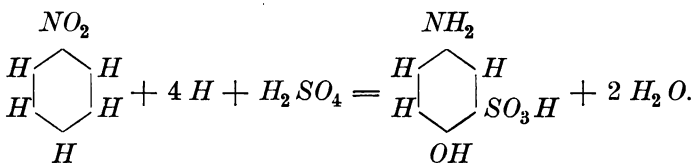


Digitized by Google

Das Anilinsulfat bleibt von vornherein in der Mutterlauge, die Sulfonsäure geht beim Umkrystallisieren des rohen p-Amidophenol-Sulfates nicht mit in Lösung.

31. Darstellung von p-Amidophenolsulfonsäure aus Nitrobenzol.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



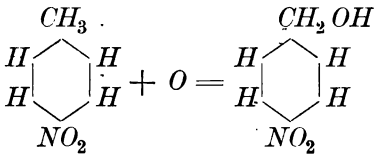
Als Bad verwendet man ein Becherglas mit möglichst grosser Platinkathode und einer die Platinanode enthaltenden Thonzelle. Das Becherglas wird entweder mit Asbesttuch umwickelt oder in ein grösseres mit Kieselgur gefülltes Gefäss eingesetzt. Als Anodenflüssigkeit dient gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure, als Kathodenflüssigkeit eine Lösung von 40 g Nitrobenzol in 150 g ganz schwach rauchender Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1,86—1,88). In dem Masse, wie durch den Betrieb das Bad sich erwärmt, lässt man die Stromdichte von 2 Ampère bis zu 6 Ampère auf 1 qdm ansteigen; während die Reaktion in vollem Gange ist, soll die Temperatur nicht unter 80 Grad und nicht über 120 Grad betragen. Um ein allzustarkes Ansteigen des Badwiderstandes zu verhindern, versetzt man die Anodensäure, welche durch Einwanderung von HSO_4-Ionen rauchend wird, von Zeit zu Zeit vorsichtig mit etwas Natriumsulfat-Lösung.

Behufs Erzielung vollständiger Reduktion braucht die Stromzufuhr nur etwa 20 Proz. mehr als die berechnete zu betragen. Nach Beendigung des Versuchs lässt man die Kathodenflüssigkeit erkalten, giesst sie in die dreifache Menge Wasser ein und filtriert nach mehrstündigem Stehen; das Filtrat enthält als Sulfate Anilin sowie p-Amidophenol, deren Gewinnung sich jedoch nicht lohnt; der Filterinhalt wird mit heisser verdünnter Sodalösung ausgezogen und aus der rasch filtrierten Lösung des Natriumsalzes der Sulfonsäure durch sofortiges Ansäuern mit Salzsäure die freie p-Amidophenolsulfonsäure als blassviolettes, schimmerndes Krystallpulver ausgefällt, welches nach dem Absaugen und Auswaschen nahezu rein ist. Man erhält etwa 40 Proz. der auf Nitrobenzol berechneten Menge.

Digitized by Google

32. Oxydation von p-Nitrotoluol zu p-Nitrobenzyl-Alkohol.

Elektrolytischer Sauerstoff oxydiert p-Nitrotoluol zu Nitrobenzyl-Alkohol nach beistehender Gleichung:



In ein Becherglas kommt ein Cylinder aus Nickeldrahtnetz oder aus Bleiblech als Kathode zu stehen; eine hohe Thonzelle umschliesst eine möglichst grosse Platinanode. Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1,6—1,7 dient als Kathodenflüssigkeit, eine Lösung von 15 g p-Nitrotoluol in einem Gemisch aus 80 g Eisessig, 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 7 g Wasser als Anodenflüssigkeit; der ganze Apparat wird im Wasserbade auf 100 Grad erwärmt. Die Stromdichte an der Anode darf höchstens 1,5 Ampère auf 1 qdm betragen. Doch ist auch unter diesen Umständen die Ausnutzung des Sauerstoffes nur unvollkommen, und man muss mindestens die dreifache Menge Strom zuführen, als der Theorie entspricht. An der Kathode entweicht kaum Wasserstoff, da er für die Reduktion der Schwefelsäure zu Schwefel aufgebraucht wird.

Die dunkelbraune Anodenflüssigkeit wird mit Dampf destilliert; es geht ausser Essigsäure das noch unveränderte p-Nitrotoluol sowie etwas p-Nitrobenzyl-Alkohol über, dessen Gewinnung sich nicht lohnt. Der Kolbeninhalt wird heiss durch ein doppeltes nasses Filter filtriert, das zurückbleibende Harz noch zweimal mit Wasser ausgekocht und diese Lösungen dem ursprünglichen Filtrate beigefügt; beim Erkalten krystallisiert roher p-Nitrobenzyl-Alkohol in langen, gelbbraunen Nadeln aus. Der Mutterlauge wird durch Ausschütteln mit Äther ausser p-Nitrobenzyl-Alkohol und etwas p-Nitrobenzylessigester eine geringe Menge einer schwerer löslichen Substanz entzogen, wohl der Äther des p-Nitrobenzyl-Alkohols. Beim Auskochen des durch Abdestillieren des Äthers erhaltenen Rückstandes mit wenig Alkohol löst sich nur der p-Nitrobenzyl-Alkohol und sein Essigester. Im Mittel erhält man 40 Proz. der auf Nitrotoluol berechneten Ausbeute an p-Nitrobenzyl-Alkohol. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt am besten durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle.

Digitized by Google

33. Darstellung von Jodoform.

Freies Jod erzeugt aus Äthylalkohol in warmer wässerig-alkalischer Lösung Jodoform. Unter Vernachlässigung der Zwischenprodukte versinnlicht nachstehendes Schema den Verlauf der Reaktion:

$$CH_3 \cdot CH_2 OH + 10\,J + H_2 O = CHJ_3 + CO_2 + 7\,HJ.$$

Selbstverständlich setzt sich der Jodwasserstoff mit der vorhandenen Soda um zu Jodnatrium und Kohlensäure.

Ein Becherglas enthält eine Kathode aus Nickeldrahtnetz und eine hohe Thonzelle mit einer Platinanode. Als Kathodenflüssigkeit dient eine mässig konzentrierte Sodalösung, als Anodenflüssigkeit eine Lösung von 10—15 g wasserfreier Soda und 10 g Jodkalium in 100 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol. Das Bad wird auf 60 bis 70 Grad erwärmt; die Stromdichte beträgt an der Anode etwa 1 Ampère auf 1 qdm. Nach 2—4 Stunden wird der Versuch abgebrochen, die Anodenflüssigkeit in ein Becherglas gegossen und nach mehrstündigem Stehen das schön krystallisierte Jodoform abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Mutterlauge enthält als hauptsächlichstes Nebenprodukt jodsaures Natrium. Die Stromausbeute beträgt 60—70 Proz.

Digitized by Google

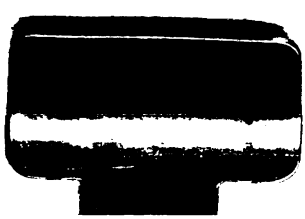
Digitized by Google

Digitized by Google

89089716369

B89089716369A

Digitized by Google



Digitized by Google

b89089716369
b89089716369a